

Elementare optische Anregungen in Molekülen, Hybridsystemen und Halbleitern

DISSERTATION

zur Erlangung des akademischen Grades

DOCTOR RERUM NATURALIUM

(Dr. rer. nat.)

im Fach Physik

Spezialisierung Experimentalphysik

eingereicht an der

Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Humboldt-Universität zu Berlin

von

Dipl.-Phys. Sebastian Friede

Präsident der Humboldt-Universität zu Berlin

Prof. Dr. Jan-Hendrik Olbertz

Dekan der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

Prof. Dr. Elmar Kulke

Gutachter/innen:

1. Prof. Dr. Thomas Elsässer
2. Prof. Dr. Jürgen P. Rabe
3. Prof. Dr. Martin Wolf

Tag der mündlichen Prüfung: 15.12.2015

Abstract

Methods of optical spectroscopy allow for the investigation of diverse material systems via the interaction between light and matter. Infrared spectroscopic techniques are applicable for gathering information about molecular vibrations, whereas the analysis of optical excitations in the visible part of the electromagnetic spectrum elucidates the electronic structure of molecules and the behavior of charge carriers in condensed matter. In this work, stationary and transient methods of optical spectroscopy were exploited— particularly near-field scanning optical microscopy— for qualitative and quantitative analyses of prototypical material systems.

The combination of organic and inorganic materials which are adapted to each other yields a so-called hybrid system. The wide range of different semiconductor materials and molecular systems available results in a multitude of hybrid systems. Diarylethenes (DTE) form one class of photoswitchable molecular systems. The DTE investigated here was modified with a carboxylic anchor group to make the functionalization of surfaces, in particular semiconductor surfaces, possible. Before utilizing the specific DTE component in technical applications such as all-optical data storage systems, a comprehensive characterization of the DTE is necessary. This work focuses on the fundamental optical properties and the photochromic switching behavior of the prototypical DTE. Moreover, with respect to possible applications with high-DTE surface densities, in a first step the optical properties of highly concentrated solutions of DTE are investigated.

The second class of investigated prototypical sample systems consists of the inorganic semiconductor zinc oxide (ZnO) covered with molecular monolayers. The studies performed on this sample system focus on optically-induced physical processes localized at the interface between the inorganic semiconductor and the organic adlayer. In hybrid systems this interface plays a crucial role. Energy as well as charge transfer between the hybrid compounds is based on the coupling of the hybrid compounds across the interface. In particular, a surface-excitonic state (SX) was investigated. The application of time-resolved low-temperature near-field scanning optical microscopy enables the monitoring of lateral SX transport along the organic-inorganic interface.

The third prototypical sample class considered consists of two gallium nitride (GaN) diode lasers. Because of its large band gap, GaN is a technologically interesting material which can be used in innovative lighting applications and sources for radiation in the near UV. The difference between the two investigated prototypical diode lasers is the different material composition of the waveguides integrated within the lasers. An optimization of the waveguide material composition may be used to increase the laser efficiency. Near-field scanning optical microscopy was used to analyze the two different diode lasers. In particular, photoluminescence and photocurrent measurements were carried out with a high spatial resolution. The experiments show the structural differences between the distinct laser architectures and revealed the mode profiles of the waveguides within the diode lasers.

Zusammenfassung

Methoden der optischen Spektroskopie gestatten es, über die Licht-Materie-Wechselwirkung Aussagen über verschiedenste Materialsysteme zu treffen. Molekulare Schwingungen lassen sich mit Methoden der Infrarotspektroskopie analysieren, während die Analyse von optischen Anregungen im sichtbaren Spektralbereich Aussagen über Eigenschaften der elektronischen Systeme bzw. das Verhalten von Ladungsträgern in Molekülen und Festkörpern ermöglicht. Im Zuge dieser Arbeit wurde das Potential von stationären und transienten optischen Methoden– u.a. der Nahfeldmikroskopie– zur qualitativen und quantitativen Analyse prototypischer Materialsysteme genutzt.

Die Kombination von aufeinander abgestimmten organischen und anorganischen Materialien führt auf sogenannte Hybride. Die Vielzahl verschiedener Halbleiter- und Molekülsysteme lässt eine Vielzahl möglicher Hybride zu. Diarylethene (DTE) bilden eine Klasse von photoschaltbaren molekularen Systemen. Das hier betrachtete DTE wurde mit einer Carboxyl-Ankergruppe modifiziert, welche die Verwendung dieses Systems zur Funktionalisierung von Oberflächen– im speziellen Halbleiteroberflächen– ermöglichen soll. Vor der Verwendung dieses molekularen Systems als Bestandteil von technologisch genutzten Hybridsystemen wie z.B. optischen Datenspeichern, muss eine möglichst vollständige Charakterisierung des DTE erfolgen. In der Arbeit wird der Frage nach den fundamentalen optischen Eigenschaften und dem Schaltverhalten des DTE nachgegangen. Weiterhin werden die Eigenschaften von Lösungen dieses molekularen Prototypen bei hohen Konzentrationen untersucht.

Die zweite untersuchte Klasse von Systemen sind Hybride, welche aus dem anorganischen Halbleiter Zinkoxid (ZnO) und einer molekularen Bedeckung bestehen. Bei den Untersuchungen dieser Hybride wurde der Frage nach den optisch induzierten physikalischen Prozessen an bzw. in der Grenzschicht zwischen der molekularen Bedeckung und dem anorganischen Halbleiter nachgegangen. In Hybriden hat diese Grenzschicht eine große Bedeutung. Bei Energie- und Ladungstransfers zwischen dem anorganischen Halbleiter und dem organischen Teil des Hybrids koppeln die jeweiligen Hybrid-Bestandteile über diese Grenzschicht hinaus an das jeweilige andere System. Im Speziellen wird ein exzitoner Zustand an der Oberfläche eines mit der Langmuir-Blodgett-Technik modifizierten ZnO-Dünnschichtes untersucht (SX). Die Verwendung zeitaufgelöster Tieftemperatur-Nahfeldmikroskopie gestattet es, die lateralen Transporteigenschaften der SX entlang der Oberfläche des Dünnschichtes zu beobachten.

Weiterhin wurden prototypische Laserdioden auf der Basis des Halbleiters Galliumnitrid (GaN) untersucht. GaN ist als Halbleiter mit einer großen Bandlücke interessant für die Realisierung neuer Beleuchtungslösungen und Anwendungen im nahen UV. Der Unterschied zwischen den hier untersuchten GaN-Bauelementen liegt in der Materialzusammensetzung der in die Bauelemente integrierten Wellenleiter. Eine Optimierung der Wellenleiter kann zu einer Steigerung der Effizienz der Bauelemente führen. Die Analyse der Bauelemente erfolgte mit Methoden der Nahfeldmikroskopie, wobei insbesondere Photolumineszenz- und Photostrommessungen mit hoher räumlicher Auflösung durchgeführt wurden. Die Experimente decken Unterschiede in der Struktur der Bauelemente auf und erlauben Messungen der in den Wellenleitern geführten Lasermoden.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	7
2	Grundlagen	9
2.1	Licht-Materie-Wechselwirkung	9
2.2	Halbleiter, Einschluss und Exzitonen	15
2.3	Konische Durchdringung	17
2.4	Elektrozyklische Reaktionen und Woodward-Hoffmann-Regeln	20
3	Experimentelle Methoden	23
3.1	Stationäre optische Spektroskopie	23
3.2	Transiente optische Spektroskopie	28
3.3	Tieftemperatur Nahfeldmikroskopie	33
4	Diarylethen (DTE)	41
4.1	Photochrome Eigenschaften des DTE	41
4.2	Geschlossene und offene Form des DTE (c- und o-DTE)	44
4.3	Ergebnisse	46
5	Zinkoxid-Hybridsysteme	67
5.1	Allgemeiner Überblick	67
5.2	Aufbau der Hybridsysteme	71
5.3	Ergebnisse	76
6	Galliumnitrid Laserdioden	95
6.1	Allgemeiner Überblick	95
6.2	Aufbau der Laserdioden	97
6.3	Ergebnisse	98
7	Zusammenfassung	117
8	Ausblick	121
	Abbildungsverzeichnis	125
	Tabellenverzeichnis	127
	Literaturverzeichnis	140
	Selbständigkeitserklärung	143

1 Einleitung

Synthesetechniken der Chemie ermöglichen es, große organische Moleküle darzustellen und deren Eigenschaften gezielt zu modifizieren. Darunter fallen Absorptions- und Emissionseigenschaften ebenso wie das Design molekularer Systeme mit speziellen funktionellen Gruppen, welche das Verhalten der Systeme in Lösung oder auf Festkörperoberflächen beeinflussen [1–5]. Epitaktische Wachstumsverfahren ermöglichen die Herstellung von Halbleiterkristallen hoher struktureller Qualität und die Veränderung ihrer elektronischen Eigenschaften [6–9]. Die Kombination von aufeinander abgestimmten organischen und anorganischen Materialien führt auf sogenannte Hybride. Die Vielzahl verschiedener Halbleiter- und Molekülsysteme lässt eine Vielzahl möglicher Hybride zu. Diarylethene bilden eine Klasse von photoschaltbaren molekularen Systemen. Einige dieser Diarylethene zeigen eine große Stabilität gegen eine photochemische Zersetzung [10]. Diarylethene sind geeignete Kandidaten für Hybride wie z.B. photoschaltbare Oberflächen [11]. Das erste in dieser Arbeit untersuchte System ist ein prototypisches photochromes Molekül aus der Klasse der Diarylethene, welches über eine Carboxyl-Funktionalisierung verfügt. Die Funktionalisierung soll eine Verankerung des molekularen Systems auf einer Festkörperoberfläche ermöglichen. Der prototypische Charakter des Diarylethenes macht eine Charakterisierung der optischen und photochromen Eigenschaften des Moleküls notwendig, welche im Rahmen dieser Arbeit erfolgt. Ebenso muß eine Antwort auf die Frage nach dem Erhalt der Funktionalität des Moleküls in unmittelbarer Nachbarschaft zu anderen Molekülen derselben Spezies gegeben werden, da bei einer Oberflächenmodifikation eines Festkörpers mit dem Diarylethen mit großer Sicherheit hohe molekulare Packungsdichten auftreten. In einer ersten Analyse wird hier auch dieser Frage nachgegangen.

Die Verwendung molekularer Systeme mit konjugierten Elektronensystemen in Hybriden in der Optoelektronik lässt Systeme wie farbstoffsensitivierte Solarzellen [12, 13] oder Hybrid-LEDs [14, 15] realisierbar werden. Optoelektronischen Hybriden werden spezielle Eigenschaften zugeschrieben. Agranovich *et al.* haben in einem theoretischen Rahmen gezeigt, dass es in Quantengrabenstrukturen zu einer Dipol-Dipol-Kopplung von Anregungen der anorganischen und organischen Anteile eines Hybridsystems kommen kann [16]. Blumstengel *et al.* konnten für ein ZnO- α -Sexithiophen Hybridsystem den experimentellen Nachweis erbringen, dass ein strahlungsloser Förster-Energietransfer zwischen dem anorganischen und dem organischen Teil des Hybrids möglich ist [17]. Trotz dieser wegweisenden Arbeiten müssen Schwierigkeiten bei der Herstellung von Hybriden gelöst und das Verständnis der physikalischen Vorgänge in Hybridsystemen vertieft werden. Neben der Abstimmung der optischen Eigenschaften der Hybridkomponenten, welche für eine effiziente radiative oder nichtradiative Kopplung notwendig sind, müssen Methoden gefunden werden um hybride Systeme gezielt und reproduzierbar herzustellen. Eine Möglichkeit Beschichtungen von anorganischen Halbleitern mit molekularen Schichten zu realisieren ist “*organic molecular beam deposition*” (OMBD). Für OMBD müssen die verwendeten molekularen Systeme stabil gegen thermische Zersetzung sein. Die Langmuir-Blodgett-Technik (LB) umgeht dieses Problem und bietet eine einfache und kostengünstige Technik zur Beschichtung von Oberflächen. Amphiphile molekulare Systeme sind ideale Kandidaten für die Anwendung der LB-Technik.

1 Einleitung

Neben der Beschichtung von Halbleiteroberflächen mit organischen molekularen Systemen muß der Frage nach den Auswirkungen der molekularen Beschichtung auf den anorganischen Halbleiter geklärt werden. In Hybriden nimmt die Grenzfläche zwischen organischem und anorganischem Material eine besondere Stellung ein. Zum einen wirken hier Bindungskräfte, die organische Materialien an der Kristalloberfläche halten, zum anderen sollte an der Grenzfläche die stark abstandsabhängige Kopplung zwischen den beiden Systemen am größten sein. Für ein Verständnis von Hybriden ist somit eine Charakterisierung der Grenzfläche und der physikalischen Vorgänge in bzw. nahe der Grenzschicht unerlässlich. Das zweite in dieser Arbeit untersuchte System ist ein prototypisches Hybrid-Dünnschichtsystem, das aus dem anorganischen Halbleiter Zinkoxid (ZnO) und einer molekularen Bedeckungsschicht besteht, die mit der LB-Technik aufgebracht wurde. ZnO bietet als Basis für hybride Systeme Vorteile gegenüber anderen Halbleitermaterialien. In ZnO ist durch die hohe Exzitonenbindungsenergie von 60 meV ein ladungsneutraler Energietransport durch den Kristall möglich [18–23]. ZnO hat eine Bandlückenenergie von ~ 3.3 eV [24–26]. Damit zeigt ZnO eine hohe Transmission von Licht im sichtbaren Spektralbereich, was Anwendungsfelder in Systemen, in denen transparente Elektroden benötigt werden, eröffnet. Durch das große Oberflächen- zu Volumenverhältnis des hier untersuchten ZnO-Dünnschichtsystems treten die Eigenschaften der Oberfläche stärker hervor als in gewöhnlichen Volumenkristallen. Die zur Funktionalisierung der Oberfläche verwendeten Moleküle verfügen über eine Carboxyl-Ankergruppe. In einem ersten Ansatz wurde Stearinsäure zur Beschichtung des ZnO-Dünnschichtsystems ausgewählt. Stearinsäure ist optisch inaktiv im sichtbaren Spektralbereich und nahen Ultraviolett. Stearinsäure bietet außerdem den Vorteil einer einfachen Handhabung bei der Beschichtung des ZnO mit der LB-Technik. Mit der Herstellung dieses speziellen ZnO-Hybridsystems ist die Möglichkeit einer Untersuchung der Reaktion von optischen Anregungen an der Oberfläche des Dünnschichtsystems auf den Einfluß der Carboxylanker gegeben. In dieser Arbeit wurde für diese Untersuchungen insbesondere die Methode der Nahfeldmikroskopie verwendet.

Die dritte in dieser Arbeit behandelte und– wie im Fall des Zinkoxid-Dünnschichtsystems– ebenfalls auf dem Wachstum von Halbleitern basierende Probenklasse ist im Vergleich zu den oben besprochenen Modellsystemen einen Schritt weiter in Richtung einer technischen Anwendung positioniert: In diesem Teil der Arbeit steht der Vergleich zweier prototypischer, für den Betrieb bei Wellenlängen um 420 nm (2.95 eV) konzipierter kantenemittierender Galliumnitrid Multi-Quantengraben-Laserdioden im Fokus der Untersuchungen. Die bei den untersuchten Bauelementen verfolgte Strategie zur Effizienzoptimierung liegt in der Ausnutzung eines doppelten Einschlusses. Neben dem elektronischen Einschluss von Ladungsträgern in den Quantengrabenstrukturen werden hier zusätzlich die optischen Eigenschaften der Heterostrukturen für eine Optimierung der Wellenleitereigenschaften und damit eine Optimierung der Bauelemente ausgenutzt. Die Materialzusammensetzungen der Wellenleiter der beiden Bauelemente unterscheiden sich: In einem Fall besteht der Wellenleiter aus Galliumnitrid, bei der anderen Diode wurde ein Indium-Galliumnitrid Wellenleiter integriert. Bei den Untersuchungen wurden nahfeldmikroskopische Photolumineszenz- und Photostrommessungen genutzt, um die Bauelemente zu untersuchen und zu vergleichen.

2 Grundlagen

2.1 Licht-Materie-Wechselwirkung

In diesem Abschnitt wird die Wechselwirkung von Licht und Materie, insbesondere Dielektrika behandelt. Zuerst wird kurz auf die klassische makroskopische Beschreibung der Licht-Materie-Wechselwirkung eingegangen. Im weiteren Verlauf wird eine Beschreibung der Licht-Materiewechselwirkung auf semiklassischem Niveau eingeführt, d.h. es wird die Wechselwirkung klassischer Lichtfelder mit einem Ensemble von Quantensystemen betrachtet. Zur Darstellung wichtiger Zusammenhänge im Verhalten von Dielektrika unter der Einwirkung von elektrischen Feldern wird oft ein Zwei-Niveau-System betrachtet. Die Betrachtungen führen schließlich auf die sog. Maxwell-Bloch-Gleichungen und von dort aus auf Größen wie den Absorptionkoeffizienten und den Brechungsindex. Umfassendere Einführungen zu den hier besprochenen Themen können in [27–32] gefunden werden, auf welche auch die hier vorliegenden Ausführungen zurückgehen.

2.1.1 Wellengleichung und Makroskopische Polarisation

Die Einwirkung eines Lichtfeldes $\mathbf{E} = \mathbf{E}(\mathbf{r}, t)$ auf ein Dielektrikum induziert eine Polarisation $\mathbf{P} = \mathbf{P}(\mathbf{r}, t)$ in diesem Dielektrikum, welche wiederum eine Quelle für ein vom Dielektrikum ausgesendetes Feld ist. Diesen Zusammenhang beschreibt die inhomogene Wellengleichung:

$$\nabla^2 \mathbf{E} - \frac{\varepsilon_r}{c^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2} \mathbf{E} = \mu_0 \frac{\partial^2}{\partial t^2} \mathbf{P} \quad (2.1)$$

Für kleine an das Medium angreifende Felder wird für die Polarisation häufig eine lineare Abhängigkeit vom elektrischen Feld angenommen:

$$P_i^{(1)} = \varepsilon_0 \sum_j \chi_{ij}^{(1)} E_j \quad (2.2)$$

Dabei ist $P_i^{(1)}$ die i -te Komponente der Polarisation mit $i \in \{x, y, z\}$. Der Suszeptibilitätstensor erster Stufe wurde mit $\chi_{ij}^{(1)}$ bezeichnet. E_j mit $j \in \{x, y, z\}$ repräsentiert die jeweiligen Komponenten des elektrischen Feldes. In dieser Näherung können Phänomene der linearen Optik, wie z.B. Brechung oder die Absorption, beschrieben werden. Werden die an das Medium angreifenden Felder größer, steht die Polarisation in einem nichtlinearen Zusammenhang mit dem elektrischen Feld und kann in eine Potenzreihe entwickelt werden:

$$\mathbf{P} = \sum_{n'} \mathbf{P}^{(n)} \quad (2.3)$$

2 Grundlagen

Die Vektorkomponenten der Glieder $\mathbf{P}^{(n)}$ der Entwicklung sind für $n \geq 2$:

$$P_i^{(2)} = \varepsilon_0 \sum_{j,k} \chi_{ijk}^{(2)} E_j E_k \quad (2.4)$$

$$P_i^{(3)} = \varepsilon_0 \sum_{j,k,l} \chi_{ijkl}^{(3)} E_j E_k E_l \quad (2.5)$$

$$\vdots \quad (2.6)$$

Für die Indizes gilt $\{i, j, k, l, \dots\} \in \{x, y, z\}$, d.h. sie sind den Raumrichtungen zugeordnet. Die in der Entwicklung auftretenden Größen $\chi_{\dots}^{(n)}$ sind die Suszeptibilitätstensoren der Stufe n . Mit diesem Formalismus lassen sich optisch anisotrope Medien behandeln. Der Suszeptibilitätstensor $\chi_{xxx}^{(2)}$ beschreibt z.B. die Antwort eines Mediums in die Raumrichtung x , wenn an dieses Medium zwei elektrische Felder in x -Richtung angreifen. Ein Effekt, der sich über diese Kombination der Felder und des Suszeptibilitätstensors beschreiben lässt ist z.B. die Frequenzverdopplung. Es bietet sich oft an, die Polarisation in einen nichtresonanten \mathbf{P}_h und einen resonanten Anteil \mathbf{P}_r zu zerlegen:

$$\mathbf{P} = \mathbf{P}_h + \mathbf{P}_r \quad (2.7)$$

In einem Titan-Saphir Kristall ($\text{Ti}^{3+}:\text{Al}_2\text{O}_3$) z.B. erzeugt der Saphir einen nichtresonanten Anteil, während die Ti^{3+} -Ionen den resonanten Anteil der Polarisation erzeugen.

2.1.2 Dichtematrixformalismus

Ein reiner Quantenzustand ist ein Zustand, der sich durch eine Wellenfunktion $|\Psi\rangle$ im Hilbertraum beschreiben lässt. Die Entwicklung der Wellenfunktion eines reinen Zustandes $|\Psi\rangle$ eines Systems in die Basis $|n\rangle$ lautet:

$$|\Psi\rangle = \sum_n |n\rangle \langle n | \Psi \rangle = \sum_n c_n |n\rangle \quad (2.8)$$

Die Dichtematrix für einen reinen Zustand ist definiert als

$$\hat{\rho} = |\Psi\rangle \langle \Psi| = \begin{pmatrix} |c_1|^2 & \cdots & c_1 c_n^* \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ c_n c_1^* & \cdots & |c_n|^2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \rho_{11} & \cdots & \rho_{1n} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \rho_{n1} & \cdots & \rho_{nn} \end{pmatrix} \quad (2.9)$$

Für einen reinen Zustand gilt $\hat{\rho}^2 = \hat{\rho}$. Die Diagonalelemente des Dichteoperators ρ_{ii} geben die Wahrscheinlichkeit der Besetzung des Zustandes $|i\rangle$ an. Die Nebendiagonalelemente $\rho_{ij}|_{i \neq j}$ beschreiben die Kopplungen zwischen den Zuständen $|i\rangle$ und $|j\rangle$. Der statistische Operator ist hermitesch, s.d. mit der komplexen Konjugation $*$ für die $\rho_{ij} = \rho_{ji}^*$ gilt. Für die Spur des Dichteoperators gilt $\text{Sp}(\hat{\rho}) = 1$. Mit der Dichtematrix kann der Erwartungswert eines Operators \hat{A} über die Spurbildung des Produktes des Operators und der Dichtematrix berechnet werden. Für den Erwartungswert $\langle \hat{A} \rangle$ gilt:

$$\langle \hat{A} \rangle = \text{Sp}(\hat{A} \hat{\rho}) \quad (2.10)$$

Zeitliche Entwicklungen der Erwartungswerte können berechnet werden nach:

$$\frac{\partial}{\partial t} \langle \hat{A} \rangle = \frac{\partial}{\partial t} \text{Sp}(\hat{A} \hat{\rho}) \quad (2.11)$$

Die Zeitentwicklung von $\hat{\rho}$ wird über die Liouville-Von-Neumann-Gleichung beschrieben. Sie ergibt sich aus der Schrödingergleichung $\frac{i}{\hbar} \frac{d}{dt} |\Psi(t)\rangle = \hat{H} |\Psi(t)\rangle$ und dem Analogon für den komplex-konjugierten Zustandsvektor $\langle \Psi(t)|$ und lautet

$$\frac{d}{dt} \hat{\rho} = -\frac{i}{\hbar} (\hat{H} \hat{\rho} - \hat{\rho} \hat{H}) = -\frac{i}{\hbar} [\hat{H}, \hat{\rho}] \quad (2.12)$$

Der Dichtematrixformalismus kann erweitert werden. Mit dieser Erweiterung wird die Beschreibung von Ensembles möglich. Hier ist im Allgemeinen die Systemwellenfunktion unbekannt. Wenn es in einem Ensemble aus N Zuständen k Zustände $|\Psi_k\rangle$ gibt, die für jedes k jeweils mit N_k Individuen besetzt sind, kann die Wahrscheinlichkeit einen Zustand $|\Psi_k\rangle$ im Ensemble zu finden angegeben werden als $p_k = N_k/N$. Es gilt $\sum_k N_k = N$ bzw. $\sum_k p_k = 1$. Das eben vorgestellte Szenario wird als statistisches Gemisch von Zuständen bezeichnet. Für ein statistisches Gemisch, nimmt die Dichtematrix folgende Form an:

$$\hat{\rho} = \sum_k p_k |\Psi_k\rangle \langle \Psi_k| = \sum_k p_k \begin{pmatrix} \rho_{11}^{(k)} & \cdots & \rho_{1n}^{(k)} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \rho_{1n}^{(k)} & \cdots & \rho_{nn}^{(k)} \end{pmatrix} \quad (2.13)$$

Die Zeitentwicklung der Dichtematrix des statistischen Gemisches kann über eine modifizierte Form der Liouville-von-Neumann-Gleichung berechnet werden, wobei ein empirischer Term $\hat{\Gamma}$ eingeführt wird [27, 31]:

$$\frac{\partial}{\partial t} \hat{\rho} = -\frac{i}{\hbar} [\hat{H}, \hat{\rho}] - \hat{\Gamma}(\hat{\rho} - \hat{\rho}^{(0)}) \quad (2.14)$$

Für ein Zweiniveausystem mit den Zuständen $|1\rangle$ und $|2\rangle$ nimmt $\hat{\Gamma}(\hat{\rho} - \hat{\rho}^{(0)})$ explizit folgende Form an:

$$\hat{\Gamma}(\hat{\rho} - \hat{\rho}^{(0)}) = \begin{pmatrix} (\rho_{11} - \rho_{11}^{(0)})/T_1 & \rho_{12}/T_2 \\ \rho_{21}/T_2 & (\rho_{22} - \rho_{22}^{(0)})/T_1 \end{pmatrix} \quad (2.15)$$

Dabei ist T_1 die Depopulationszeit der ρ_{ii} . Die Depopulationszeit T_1 ist mit der Dephasierungszeit T_2 der $\rho_{ij|_{i \neq j}}$ verknüpft über (vgl. [28]):

$$\frac{1}{T_2} = \frac{1}{2T_1} + \frac{1}{T_2^*} \quad (2.16)$$

Die neue hier auftretende Größe T_2^* ist die sogenannte reine Dephasierungszeit. Die in $\hat{\Gamma}$ auftretenden Größen $\rho_{ii}^{(0)}$ entsprechen den Anfangswerten der Besetzungswahrscheinlichkeiten ρ_{11} und ρ_{22} bzw. deren Gleichgewichtsverteilungen. Für die Außerdiagonalelemente treten ähnliche Terme nicht auf, weil vor der Störung des Systems, z.B. durch ein am System anliegendes elektrisches Feld, keine Polarisation aufgebaut ist.

2.1.3 Maxwell-Bloch-Gleichungen

Die resonante Wechselwirkung eines klassischen Lichtfeldes mit einem Quantensystem mit dem System-Hamiltonoperator \hat{H}_0 erfolgt in Dipolnäherung über den Kopplungsterm $\hat{H}_E = -\hat{\mu}\mathbf{E}$, so dass der Gesamt-Hamiltonoperator H folgende Form annimmt:

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}_E = \hat{H}_0 - \hat{\mu}\mathbf{E} \quad (2.17)$$

Dabei ist $\hat{\mu} = e\hat{r}$ der Dipoloperator. \mathbf{E} bezeichnet das elektrische Feld des eingestrahnten Lichtes.

Von diesem Punkt an erfolgen alle weiteren Betrachtungen an einem Zweiniveausystem mit den Zuständen $|1\rangle$ und $|2\rangle$. Unter der Annahme, daß alle weiteren Zustände $|n\rangle$ mit $n \neq 1, 2$ energetisch weit entfernt von $|1\rangle$ und $|2\rangle$ liegen und damit $|1\rangle$ und $|2\rangle$ isoliert betrachtet werden können, ist diese Vereinfachung für viele Systeme gerechtfertigt. Der Hamiltonoperator für ein solches Zweiniveausystem mit Kopplung an das elektrische Feld liest sich in der Basis der $(|1\rangle, |2\rangle)$:

$$\hat{H} = \begin{pmatrix} \epsilon_1 & -\mu_{12}E \\ -\mu_{12}^*E & \epsilon_2 \end{pmatrix} \quad (2.18)$$

Hierbei ist $\epsilon_2 > \epsilon_1$, d.h. ϵ_2 gehört zu einem höherenergetischen Zustand. Die Dichtematrix für das Zweiniveausystem hat die Form:

$$\hat{\rho} = \begin{pmatrix} \rho_{11} & \rho_{12} \\ \rho_{21} & \rho_{22} \end{pmatrix} \quad (2.19)$$

Die Zeitentwicklung für die Dichtematrix einer Klasse von Zweiniveausystemen aus einem Ensemble kann mit dem in Gl. 2.17 / 2.18 vorgestellten Hamiltonoperator und unter Verwendung von Gl. 2.14 mit dem in Gl. 2.15 gegebenen $\hat{\Gamma}$ berechnet werden. Mit der Übergangsfrequenz $\omega_{21} = (\epsilon_2 - \epsilon_1)/\hbar$ und unter der Ausnutzung der Hermitezität von ρ ist die vollständige Zeitentwicklung der Dichtematrix gegeben durch:

$$\frac{\partial}{\partial t}\rho_{21} = \left(-i\omega_{21} - \frac{1}{T_2}\right)\rho_{21} + \frac{i}{\hbar}E(\mu_{21}\rho_{11} - \rho_{22}\mu_{21}) \quad (2.20)$$

$$\frac{\partial}{\partial t}\rho_{22} = \frac{i}{\hbar}E(\mu_{21}\rho_{12} - \rho_{21}\mu_{12}) - \frac{\rho_{22} - \rho_{22}^{(0)}}{T_1} \quad (2.21)$$

Die Gleichungen 2.20 und 2.21 werden auch als Maxwell-Bloch-Gleichungen bezeichnet. Mit den Maxwell-Bloch-Gleichungen können jetzt für das Zweiniveausystem nach Gl. 2.11 zeitabhängige Erwartungswerte von Operatoren berechnet werden. Makroskopische Observablen sind z.B. die Besetzungszahlen ρ_{11} und ρ_{22} und die Polarisation \mathbf{P} , deren zeitliche Entwicklungen im Folgenden abgeleitet werden.

Das elektrische Feld und die Polarisation können durch jeweils einen oszillatorischen Anteil und einen im Allgemeinen komplexen Amplitudenanteil beschrieben werden [33]:

$$\mathbf{E} = \frac{1}{2}\mathbf{E}_0(\mathbf{r}, t) \exp\{i(\omega t - \mathbf{k}\mathbf{r})\} + c.c. \quad (2.22)$$

$$\mathbf{P} = \frac{1}{2}\mathbf{P}_0(\mathbf{r}, t) \exp\{i(\omega t - \mathbf{k}\mathbf{r})\} + c.c. \quad (2.23)$$

Im Fall einer Dauerstrichlichtquelle sind die Amplituden \mathbf{E}_0 und \mathbf{P}_0 konstant. Für eine gepulste Lichtquelle wird der oszillatorische Anteil durch den Amplitudenanteil moduliert. Unter der Annahme, daß sich die Amplituden \mathbf{E}_0 und \mathbf{P}_0 nur langsam in der Zeit ändern und

die oszillatorischen Terme schnell gegen die Amplituden variieren, kann die *slowly varying envelope approximation* (SVEA) vorgenommen werden. Es gilt dann für das Beispiel des E-Feldes:

$$\left| \frac{\partial}{\partial t} \mathbf{E}_0 \right| \ll \omega |\mathbf{E}_0|, \quad |\nabla \mathbf{E}_0| \ll k \mathbf{E}_0 \quad (2.24)$$

Analoge Betrachtungen können für die Polarisierung gemacht werden. In der Wellengleichung (Gl. 2.1) sind dann in der SVEA alle zweiten Ableitungen der Amplituden vernachlässigbar und man erhält mit dem resonanten Anteil der Polarisierung:

$$\frac{i}{2} \mu_0 \omega c \mathbf{P}_{r,0} = \left(\frac{k}{k} \nabla + \frac{1}{c} \frac{\partial}{\partial t} \right) \mathbf{E}_0 \quad (2.25)$$

Die Zeitabhängigkeit des Erwartungswertes der makroskopischen Polarisierung $\langle \mathbf{P} \rangle$ wird über eine Dipoldichte $\langle \mathbf{P} \rangle = n_0 \langle \hat{\mu} \rangle$ beschrieben:

$$\frac{\partial}{\partial t} \langle \mathbf{P} \rangle = n_0 \frac{\partial}{\partial t} \text{Sp}(\hat{\rho} \hat{\mu}) \quad (2.26)$$

Hierbei ist n_0 die Teilchendichte des betrachteten Systems. Setzt man Gl. 2.22 in Gl. 2.20 ein, sortiert die Terme nach den auftretenden Potenzen und nimmt an, daß die Frequenz des eingestrahlten Feldes ω resonant mit der Frequenz des Überganges $\omega_{21} = (\epsilon_2 - \epsilon_1)/\hbar$ ist (*rotating wave approximation*, RWA), erhält man folgenden Ausdruck für die zeitliche Änderung der Polarisierung:

$$\frac{\partial}{\partial t} \mathbf{P}_{r,0} = \left(i(\omega - \omega_{12}) - \frac{1}{T_2} \right) \mathbf{P}_{r,0} - \frac{i}{\hbar} |\mu_{12}|^2 \mathbf{E}_0 \Delta n \quad (2.27)$$

Hierbei wurde $\Delta n = n_2 - n_1 = n_0(\rho_{22} - \rho_{11})$ gesetzt. Für die Bewegungsgleichung von Δn erhält man in RWA:

$$\frac{\partial}{\partial t} \Delta n = \frac{1}{\hbar} \text{Im}(\mathbf{E}^* \mathbf{P}) - \frac{\Delta n - \Delta n_0}{T_1} \quad (2.28)$$

Absorption und Brechungsindex Betrachtet man Gleichung 2.27 im stationären Fall $\partial/\partial t \mathbf{P}_r = 0$ und betrachtet das lineare Regime mit $\mathbf{P} \approx \chi \epsilon_0 \mathbf{E}$, erhält man bei einer Trennung von Imaginär- und Realteil der Gleichung unter der Annahme, daß sich der Großteil der Teilchen im Zustand $|1\rangle$ mit $\rho_{11} - \rho_{22} \cong 1$ befindet:

$$\text{Re}(\chi) = n_0 \frac{|\mu_{12}|^2}{\epsilon_0 \hbar} \frac{\Delta \omega}{\Delta \omega^2 + \frac{1}{T_2^2}}, \quad \text{Im}(\chi) = n_0 \frac{|\mu_{12}|^2}{\epsilon_0 \hbar} \frac{\frac{1}{T_2}}{\Delta \omega^2 + \frac{1}{T_2^2}} \quad (2.29)$$

Hierbei ist $\Delta \omega = \omega - \omega_{12}$. Über $\text{Re}(\chi)$ und $\text{Im}(\chi)$ sind der Brechungsindex n und der Absorptionskoeffizient α definiert. Es erfolgt für den Brechungsindex wieder, wie schon im Fall der Polarisierung, eine Zerlegung in einen nichtresonanten n_h und einen resonanten Anteil n_r mit $n = n_h + n_r$. Es ist:

$$n_r(\omega) = \frac{\text{Re}(\chi(\omega))}{2n_h}, \quad \alpha(\omega) = \frac{\omega}{c_0 n_h} \text{Im}(\chi(\omega)) \quad (2.30)$$

In Abbildung 2.1 sind die qualitativen Verläufe des Absorptionskoeffizienten $\alpha(\omega)$ und des Brechungsindex $n(\omega) = n_h + n_r(\omega)$ gezeigt.

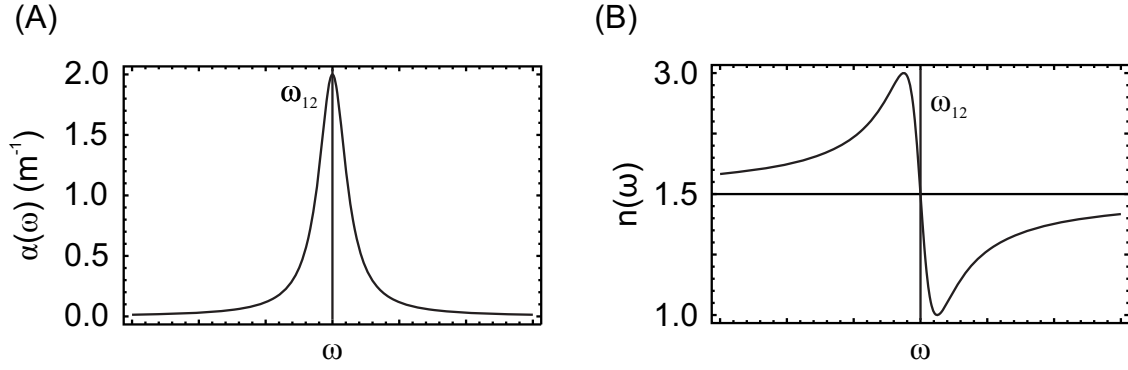


Abbildung 2.1: (A): Absorptionskoeffizient $\alpha(\omega)$. Die Resonanz hat ihr Maximum bei der Übergangsfrequenz ω_{12} von $|1\rangle$ auf $|2\rangle$. (B): Brechungsindex $n(\omega)$. Zwischen den Extrema des Brechungsindex liegt anomale Dispersion vor.

Anrege-Abtast-Spektroskopie Bei der Anrege-Abfrage-Spektroskopie wird eine Probe mit einem Lichtimpuls hoher Intensität optisch angeregt, womit sich die optischen Eigenschaften der Probe ändern. Mit einer zeitlichen Verzögerung τ wird ein zweiter Impuls mit einer schwachen Intensität durch die Probe geführt und deren Transmission zur Zeit τ nach der Störung durch den Anregeimpuls gemessen. Die Beschreibung des Einflusses der nichtlinear polarisierten Probe auf den Abfrageimpuls erfolgt mit der nichtlinearen Polarisation dritter Ordnung $\mathbf{P}^{(3)}$. Nachdem Anregung und Abfrage mit der Probe interagiert haben, ergibt sich für das in Richtung des Abfrageimpulses propagierende elektrische Feld $E_a(t, \tau)$ mit der Wellengleichung in SVEA (2.25) hinter der Probe der Dicke L [31, 34, 35]:

$$E_a(L, t, \tau) = E_a(0, t) + i \frac{1}{2} \mu_0 \omega c L P^{(3)}(t, \tau) \quad (2.31)$$

Dabei ist $E_a(0, t)$ das elektrische Feld des Abfrageimpulses vor der Probe. Die zeitintegrierte detektierte Intensität des Abfrageimpulses ist:

$$I_a(\tau) = \int_{-\infty}^{\infty} |E_a(L, t, \tau)|^2 dt \quad (2.32)$$

Das differentielle Transmissionssignal ist als die normierte Differenz der Intensität der Abfrage mit und ohne den Einfluß der Anregung definiert [31, 34, 35]:

$$\frac{\Delta T(\tau)}{T_0} = \frac{I_a(\tau) - I_a(-\infty)}{I_a(-\infty)} \quad (2.33)$$

$$\approx \mu_0 \omega c L \operatorname{Im} \left(\frac{\int_{-\infty}^{\infty} dt E_a^*(0, t) P^{(3)}(t, \tau)}{\int_{-\infty}^{\infty} dt |E_a(0, t)|^2} \right) \quad (2.34)$$

Die Näherung ist gültig, wenn das durch die in der Probe erzeugte Polarisation dritter Ordnung generierte Feld wesentlich kleiner ist als das elektromagnetische Feld der Abfrage. Unter der Annahme, daß Reflektion und Streuung des Abfrageimpulses an der Probe klein gegen die Transmission (T) und Absorption (A) sind, gilt für die prozentualen Anteile $T + A = 1$. Mit Gl. 2.33 folgt: $\Delta T/T_0 = -\Delta A/(1 - A_0)$ bzw. $\Delta T = -\Delta A$.

2.2 Halbleiter, Einschluss und Exzitonen

Das reguläre Gitter eines Kristalls ist durch die Wechselwirkung zwischen den gitterbildenden Atomen bestimmt. Das Kristallpotential besitzt durch diese Gitterperiodizität die Eigenschaft $V_0(\mathbf{r}) = V_0(\mathbf{r} + \mathbf{R})$. Mit jedem Gittertranslationsvektor \mathbf{R} können Stellen gleichen Potentials im Kristall erreicht werden (vgl. Abb. 2.2 (A)). Die Lösung der Schrödingergleichung mit einem gitterperiodischen Potentialterm führt auf elektronische Wellenfunktionen der Form $\Psi_{\mathbf{k},i}(\mathbf{r}) \sim \exp\{i\mathbf{k}\mathbf{r}\} u_{\mathbf{k},i}(\mathbf{r})$, welche als Bloch-Wellenfunktionen bezeichnet werden [36]. Sie bestehen aus einem Ebene-Welle-Anteil und einem gitterperiodischen Anteil mit der Eigenschaft $u_{\mathbf{k},i}(\mathbf{r}) = u_{\mathbf{k},i}(\mathbf{r} + \mathbf{R})$, wobei \mathbf{R} wieder einen Translationsvektor des Gitters bezeichnet. Durch die Periodizität des Kristallpotentials zeigt die Energie erlaubte und verbotene Bereiche. Die erlaubten Bereiche werden als Bänder bezeichnet; die verbotenen Bereiche als Bandlücken (vgl. Abb. 2.2(B), blaue Kurve). Zwischen den Bändern sind elektronische Übergänge möglich, welche auch als Interbandübergänge bezeichnet werden. Optische Interbandübergänge werden durch das Interbanddipolmatrixelement $\langle u_{\mathbf{k},j} | \hat{\mu} | u_{\mathbf{k},i} \rangle$ beschrieben. Dabei gilt $\Delta k = 0$, d.h. es werden nur senkrechte Übergänge betrachtet.

Eine gängige Definition des Halbleiters erfolgt über die Größe der Bandlücke. Systeme, für welche die Bandlücke für elektronische Anregungen bei $\lesssim 3 \text{ eV}$ liegt, werden danach als Halbleiter bezeichnet [37]. In einer Arbeit von Kronig und Penney werden die Dispersionseigenschaften exemplarisch für das Modellsystem eines periodischen Rechteck-Potentialkammes mit V_0 hohen, b breiten und im Abstand a voneinander entfernten Potentialstufen besprochen [38]. In der Arbeit wird durch die Variation der Potentialparameter b und V_0 (vgl. Abb. 2.2(A)) die Analyse verschiedener Grenzfälle möglich. Im Fall $bV_0 \rightarrow 0$ wird der Fall freier Elektronen mit einer kontinuierlichen Dispersion erreicht (Abb. 2.2(B), rote Kurve). Für den Fall endlicher Potentiale bekommt man die weiter oben schon erwähnte Aufhebung der Entartung an den Rändern und im Zentrum der Brillouin-Zone (vgl. Abb. 2.2(B), blaue Kurve). Für $bV_0 \rightarrow \infty$ diskretisieren die Energieeigenwerte nach $E_n = \frac{n^2 h^2}{8ma^2}$ (Abb. 2.2(B), grüne Kurve), wobei $n \in (1, 2, 3, \dots)$, h die Plancksche Konstante und m die Elektronenmasse bezeichnen. Der Fall der Diskretisierung entspricht dem Modellsystem eines in einem unendlichen Potentialtopf eingeschlossenen Elektrons und wird als Einschluss (*confinement*) bezeichnet. Einschlüsse sind technologisch interessant. In Laserdioden werden oftmals niedrigdimensionale Halbleiter genutzt, wobei oft auch als Quantengraben bezeichnete quasi-2-dimensionale Halbleitersysteme als aktives Medium verwendet werden (z.B. [39, 40]). Ein in einem Quantengraben mit infiniten Barrieren eingeschlossener Ladungsträger hat dann innerhalb des Halbleiterkristalls mit der Bandlücke E_g nur noch zwei Translationsfreiheitsgrade. In der dritten Richtung (z) diskretisieren die Eigenwerte des Hamiltonoperators. Man findet für die Energien der Übergänge in einem Quantengraben mit einem infiniten Einschlusspotential V_0 in z -Richtung [37, 41]:

$$E_n(k_x, k_y) = E_g + \left(\frac{\hbar^2}{2m_e^*} \right) \left[\left(\frac{n\pi}{a} \right)^2 + k_x^2 + k_y^2 \right] \quad (2.35)$$

Hierbei bezeichnet m_e^* die effektive Elektronenmasse im Kristall, n ist eine natürliche Zahl mit $n \geq 1$ und a – wie im Beispiel des Kronig-Penney-Modells – die Ausdehnung des Quantengrabens. Mit $\hbar = \frac{h}{2\pi}$ in Gl. 2.35 findet man im Term mit den $n \in \{1, 2, 3, \dots\}$ den im Grenzfall $V_0 b \rightarrow \infty$ im Kronig-Penney-Modell auftretenden und durch den Einschluss induzierten Term E_n vor. Die mit k bezeichneten Größen sind die Wellenvektoren in die jeweilige im Index angegebene Raumrichtung.

Im Falle eines nichtverschwindenden Potentials V_0 findet man beim Übergang eines Elektrons (e) aus einem Band ξ_0 in ein anderes Band ξ_1 eine Elektronenfehlstelle (h , Loch) in

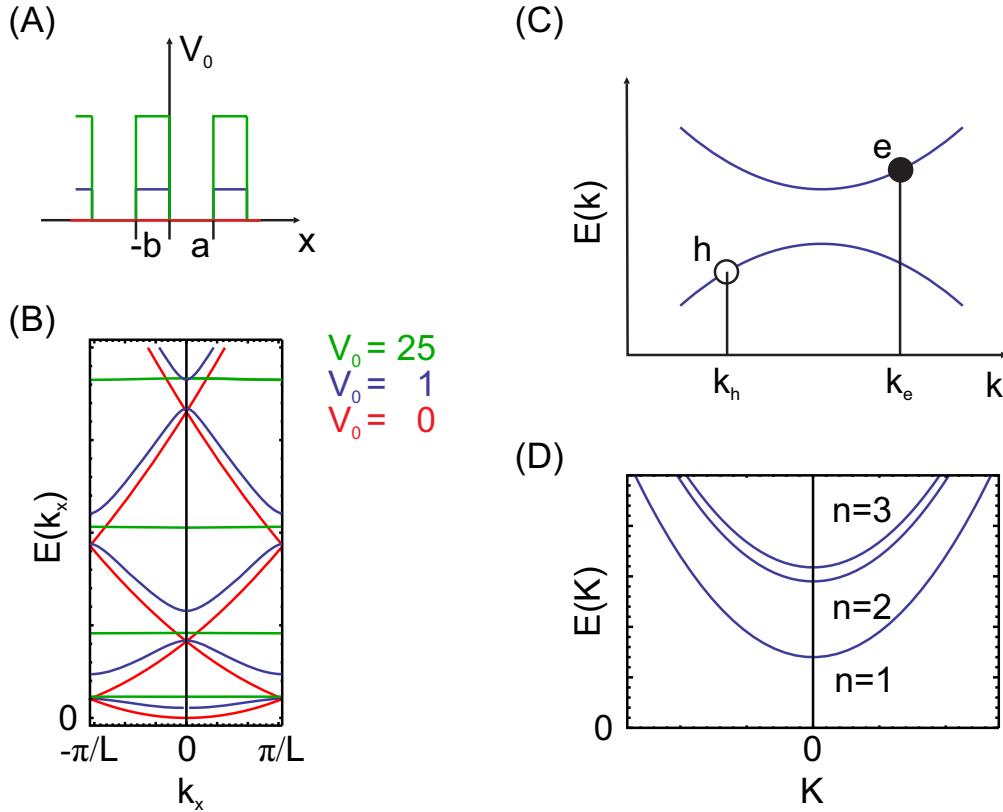


Abbildung 2.2: (A): Ausschnitt der infinit im Raum ausgedehnten Potentialverläufe für die in (B) gezeigten Dispersionen mit der Breite der Potentialstufen b , der Breite der potentialfreien Bereiche a und dem Potential V_0 . (B): Bandstrukturen in der ersten Brillouin-Zone nach dem Kronig-Penney-Modell [38] für drei in natürlichen Einheiten gegebene Potentiale V_0 . Rote Kurve: $V_0 = 0$. Die Dispersion entspricht der Bewegung freier Elektronen; Blaue Kurve: $V_0 = 1$. Im Zonenzentrum und an den Rändern ist eine Aufhebung der Entartung zu erkennen; Grüne Kurve: $V_0 = 25$. Die Dispersion ist diskretisiert. Dieser Fall entspricht näherungsweise dem Einschluss von Elektronen in einem infiniten Potential. (C): Dispersion im Zweiteilchen-Bild mit einem Loch mit dem Impuls $\hbar k_h$ im Band ξ_0 und einem Elektron (e) mit dem Impuls $\hbar k_e$ im Band ξ_1 . (D): Exzitonen-Dispersion $E(K)$ für $n = 1, 2, 3$.

ξ_0 . In Abb. 2.2(C) ist ein Schema mit den im folgenden Text verwendeten Bezeichnungen gezeigt.

Direkt nach der Anregung werden Elektron-Loch-Paare gebildet. Die Coulomb-Wechselwirkung zwischen Elektron und Loch kann zu gebundenen Elektron-Loch-Zuständen führen, welche als Exzitonen bezeichnet werden. Eine solche Exzitonenformation findet auf der ps-Zeitskala statt [42, 43]. Im Folgenden wird eine kurze Skizze des Konzeptes *Exziton* gezeigt. Eine umfassende Betrachtung wird z.B. in [44] gegeben. Der Hamilton-Operator für ein solches wasserstoffartiges System in einem Material mit der Dielektrizitätszahl ε ist gegeben durch:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_e^*} \nabla_e^2 - \frac{\hbar^2}{2m_h^*} \nabla_h^2 - \frac{e^2}{\varepsilon |r_e - r_h|} \quad (2.36)$$

Hierbei bezeichnen die m^* die effektiven Massen von Elektron bzw. Loch und e die Elementarladung. Ein Separationsansatz der Wellenfunktion mit $\Psi(\mathbf{R}, \mathbf{r}) = g(\mathbf{R})f(\mathbf{r})$ mit der

Schwerpunktkoordinate \mathbf{R} und der Relativkoordinate \mathbf{r} und die Transformation des Hamiltonoperators auf diese Koordinaten führen nach der Lösung der Eigenwertgleichung auf Eigenwerte der Form

$$E_n(\mathbf{K}) = -\frac{\mu e^4}{2\hbar^2 \varepsilon^2 n^2} + \frac{\hbar^2 \mathbf{K}^2}{2(m_e^* + m_h^*)} \quad (2.37)$$

Hierbei bezeichnet $\mu = \frac{m_e^* m_h^*}{m_e^* + m_h^*}$ im Term der potentiellen Energie E_p die reduzierte Masse des Elektron-Loch-Paars und $\hbar \mathbf{K}$ im Term der kinetischen Energie E_k den (Quasi-) Schwerpunktimпульs des Systems. Der durch Gl. 2.38 beschriebene Fall entspricht sogenannten freien Exzitonen, welche frei durch den Kristall propagieren können. Die Bindungsenergie des Exzitons kann über $E_b = \frac{\mu e^4}{2\hbar^2 \varepsilon^2}$ berechnet werden. Die Gesamtdispersion eines freien Exzitons in einem Halbleiter mit der Bandlücke E_g wird damit beschrieben durch:

$$E_{exc,f} = E_g - E_b + E_k \quad (2.38)$$

In Abb. 2.2(C) ist die durch Gl. 2.38 beschriebene Exzitonendispersion für die ersten drei n gezeigt.

Neben freien Exzitonen (FX) können auch sogenannte gebundene Exzitonen (DX) auftreten. Die DX sind an Kristallfehlstellen oder Verunreinigungen bzw. im Allgemeinen an Störungen im Kristallpotential gebunden. Im Speziellen können diese Störungen von neutralen oder ionisierten Donatoren oder Akzeptoren in Halbleitern verursacht werden. Elektron-Donatoren in Zinkoxid sind bei der Ersetzung eines Zn-Atomes z.B. Aluminium, Gallium oder Indium; Silber bietet bei der Zn-Substitution in Zinkoxid Akzeptoreigenschaften. Die an diesen Zentren lokalisierten Exzitonen zeigen keine Transporteigenschaften. Damit gilt für den Term der kinetischen Energie $E_k \rightarrow 0$. Die zur Lokalisierung der Exzitonen führenden Störungen im Kristallpotential können durch einen weiteren Potentialterm E_{lok} – das Lokalisierungspotential– beschrieben werden. Die Gesamtenergie eines gebundenen Exzitons in einem Halbleiter mit der Bandkantenenergie E_g findet man damit nach

$$E_{exc,b} = E_g - E_b - E_{lok} \quad (2.39)$$

Weiterhin ist eine Unterscheidung von Exzitonen in Medien mit einer großen dielektrischen Funktion von Exzitonen in Medien mit einer kleinen dielektrischen Funktion sinnvoll. In Halbleitermaterialien sind die dielektrischen Funktionen im Allgemeinen groß, was zu einer großen Abschirmung der Coulombwechselwirkung zwischen Elektronen und Löchern führt. Damit sind die Radien der Exzitonen in diesen Materialien groß. Diese Exzitonen werden als Wannier-Mott-Exzitonen bezeichnet. Im Gegensatz dazu ist die Elektron-Loch-Bindung bei Materialien mit kleinen dielektrischen Funktionen stark, womit die Radien der Exzitonen klein, d.h. im Bereich der Längenskalen der Einheitszellen, sind. Diese Exzitonen werden als Frenkel-Exzitonen bezeichnet.

2.3 Konische Durchdringung

Die energetischen Eigenschaften eines molekularen Systems werden quantenmechanisch mit folgendem Hamiltonoperator beschrieben:

$$\hat{H} = \hat{H}_{kin}^{(K)} + \hat{H}_{kin}^{(e)} + \hat{V}(r, R) \quad (2.40)$$

Dabei sind die \hat{H}_{kin} die Operatoren der kinetischen Energie für die Kerne (K) und die Elektronen (e) des Moleküls. Im mit $\hat{V}(r, R)$ bezeichneten Term sind die Wechselwirkungen zwischen Elektronen und Elektronen, Elektronen und Kernen und zwischen Kernen und

2 Grundlagen

Kernen zusammengefasst, wobei r den Satz der Elektronenkoordinaten und R den Koordinatensatz der Kerne bezeichnen. Aussagen über die Energiezustände des betrachteten Systems ergeben sich aus der Lösung der Schrödingergleichung:

$$\hat{H}\Psi(r, R) = E\Psi(r, R) \quad (2.41)$$

Hierbei ist $\Psi(r, R)$ die Systemwellenfunktion. Der Eigenwert zu \hat{H} , in der Gleichung mit E bezeichnet, entspricht dem Erwartungswert der Gesamtenergie. Eine Methode die Komplexität der Beschreibung einzuschränken, ist die Born-Oppenheimer-Näherung. Das große Massenverhältnis zwischen Kernen und Elektronen (~ 1800) erlaubt die Kerne im Bezug auf die Elektronenbewegung als ruhend zu betrachten. Weiterhin wird der Einfluß der Elektronen auf die Kerne als vernachlässigbar betrachtet. Damit kann die Systemwellenfunktion in einen Kernanteil $\chi(R)$ und einen elektronischen Anteil $\Phi(r, R)$ separiert werden, so dass [45, 46]:

$$\Psi(r, R) = \Phi(r, R)\chi(R) \quad (2.42)$$

Bei der Anwendung des Hamiltonoperators auf die Produktwellenfunktion erhält man:

$$(\hat{H}_{kin}^{(e)} + \hat{V}(r, R))\Phi_n(r, R) = E_n^{(e)}(R)\Phi_n(r, R) \quad (2.43)$$

$$(\hat{H}_{kin}^{(K)} + E_n^{(e)}(R))\chi_m(R) = E_{n,m}^{(K)}\chi_m(R) \quad (2.44)$$

Hierbei wurden Terme vernachlässigt, bei denen $H_{kin}^{(K)}$ auf die Wellenfunktion $\Phi(r, R)$ wirkt. Dies ist insbesondere in Gl. 2.43 der Fall. Man erkennt, daß die $E_n^{(e)}(R)$ parametrisch von den Kernkoordinaten abhängen. Damit existieren zu jedem dieser Eigenwerte Energiehyperflächen. Die Born-Oppenheimer-Näherung ist immer dann gerechtfertigt, wenn von einer Entkopplung der Kern- und Elektronenbewegung ausgegangen werden kann. Für den Fall energetisch weit entfernter Potentialflächen, d.h. im Vergleich zu den molekularen Vibrationsenergien großen Potentialdifferenzen der Energien der Hyperflächen, ist diese Näherung gerechtfertigt.

Die Born-Oppenheimer-Näherung versagt jedoch, sobald sich die Energiehyperflächen nähern und die Potentialdifferenzen in den Bereich der Vibrationsenergien des molekularen Systems kommen. Im Extremfall kann es zu Entartungen von Punkten auf Hyperflächen unterschiedlicher Energie kommen. Diese Entartungspunkte werden als konische Durchdringungen bezeichnet. Im Folgenden wird eine Methode skizziert, die über die Born-Oppenheimer-Näherung hinausgeht. Als Ausgangspunkt wird Gl. 2.43 benutzt. Durch die Hermitezität des Hamiltonoperators bilden die $\Phi_n(r, R)$ einen vollständigen Satz von Eigenfunktionen. Damit kann die Systemwellenfunktion in diese Basis entwickelt werden:

$$\Psi(r, R) = \sum_n \xi_n(R)\Phi_n(r, R) \quad (2.45)$$

Das Einsetzen der Entwicklung in die Schrödingergleichung mit dem vollständigen Hamiltonoperator (Gl. 2.40), die Multiplikation einer elektronischen Funktion $\Phi_m^*(r, R)$ aus dem Satz der $\Phi_n(r, R)$ von links und die Integration über die elektronischen Koordinaten liefert:

$$(E - E_m(R))\xi_m(R) = \sum_n \int dr \Phi_m^*(r, R)\hat{H}_{kin}^{(K)}\xi_n(R)\Phi_n(r, R) \quad (2.46)$$

Mit dem Hamiltonoperator der Kernbewegung für N Kerne

$$\hat{H}_{kin}^{(K)} = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{i=1}^N \frac{1}{m_i} \nabla_{R_i}^2, \quad (2.47)$$

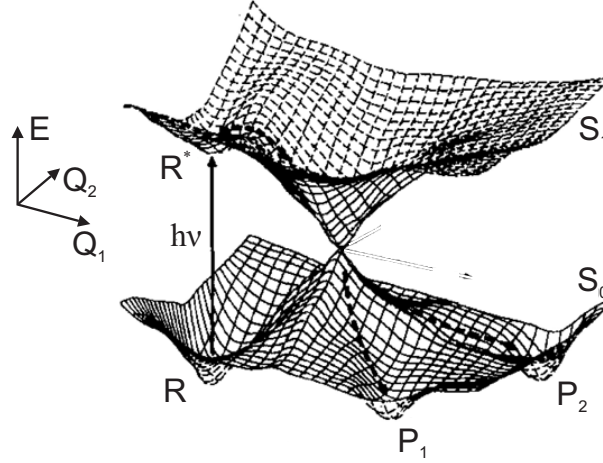


Abbildung 2.3: Anschauliche Darstellung einer Photoreaktion über eine konische Durchdringung nach [51]. E bezeichnet die Energie; Q_1 und Q_2 die Reaktionskoordinaten. Ausgehend vom Eduktzustand R wird nach der Anregung $h\nu$ der angeregte Eduktzustand R^* erreicht. Von dort aus können je nach Eintrittsbedingungen in den Potentialkegel nach dessen Durchlaufen verschiedene Produktzustände P_1 , P_2 erreicht werden.

wobei die m_i die Massen der Kerne und die ∇_{R_i} die Ableitungen nach den Kernkoordinaten sind, bekommt man:

$$(\hat{H}_{kin}^{(K)} - E_m(R))\xi_m(R) = E\xi_m(R) - \sum_n \sum_{i=1}^N \hbar^2 \frac{1}{m_i} \cdot \int dr \Phi_m^*(r, R) \left(2\nabla_{R_i} \xi_n(R) \nabla_{R_i} \Phi_n(r, R) + \xi_n(R) \nabla_{R_i}^2 \Phi_n(r, R) \right) \quad (2.48)$$

Der Summenterm $\sum_{i=1}^N \dots$ beschreibt die Kopplungen zwischen Kern- und Elektronenbewegung und wird als “nichtadiabatischer Kopplungsoperator” bezeichnet. Gl. 2.48 liefert einen Ausgangspunkt zur Beschreibung der molekularen Potentiallandschaft unter Berücksichtigung der Kern- und Elektronendynamik. Weiterführende Literatur zur Thematik kann in [47–50] gefunden werden.

Die Reaktionspfade von Photoreaktionen molekularer Systeme können über konische Durchdringungen verlaufen. Über diese Entartungspunkte ist ein strahlungsloser Übergang zwischen dem angeregten (S_1) und dem Grundzustand (S_0) möglich (Oftmals: “*highest occupied molecular orbital*”, HOMO, S_0 ; “*lowest unoccupied molecular orbital*”, LUMO, S_1). Dieser strahlungslose Übergang ist mit einer internen Konversion verbunden, wobei die Energiedifferenz der über die konische Durchdringung verbundenen Zustände in molekulare Schwingungen umgewandelt wird. Abbildung 2.3 zeigt das Schema einer konischen Überschneidung [51]. Es konnte gezeigt werden, dass bei einer Vernachlässigung des Spins mindestens zwei freie Parameter (z.B. Kernabstände) notwendig sind, um konische Durchdringungen hervorzurufen [52–54]. In zweiatomigen Molekülen, deren Kernabstand die Reaktionskoordinate bereitstellt, kann es nach diesen Betrachtungen nicht zu einer konischen Überschneidung kommen. Für vielatomige Moleküle hingegen gibt es eine ausreichende Zahl an Freiheitsgraden, die konische Durchdringungen möglich machen. Damit können konische Überschneidungen als mögliche Reaktionswege von durch optische Anregungen ausgelösten Isomerisationen in photochromen Molekülen in Betracht gezogen werden.

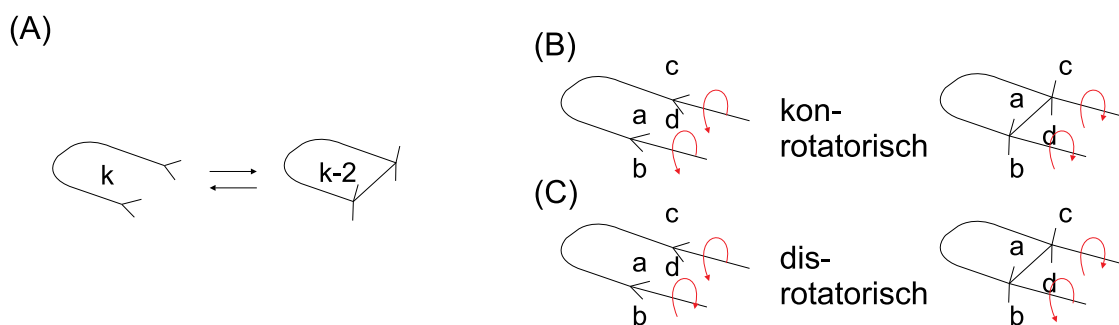


Abbildung 2.4: (A): Schema einer elektrozyklischen Reaktion. Von den k π -Elektronen des offenen Systems werden zwei für den Schluss der σ -Bindung benötigt. Die geschlossene Form verfügt über $k-2$ π -Elektronen. (B): Konrotatorischer Ringschluss und konrotatorische Ringöffnungsreaktion. Die Endgruppen (a,b) und (c,d) zeigen den gleichen Rotationssinn. (C): Disrotatorischer Ringschluss und disrotatorische Ringöffnungsreaktion. Die Endgruppen (a,b) und (c,d) zeigen den entgegengesetzten Rotationssinn. Abbildung ähnlich [55].

2.4 Elektrozyklische Reaktionen und Woodward-Hoffmann-Regeln

Bei der Photoisomerisation von photoschaltbaren Molekülen werden Bindungsverhältnisse innerhalb der betreffenden molekularen Spezies neu geordnet. Bei einer Vielzahl von linearen π -Elektronen tragenden molekularen Verbindungen, wie z.B. Butadien oder Hexatrien, gehört diese Isomerisation der Klasse der *perizyklischen* oder genauer *elektrozyklischen* Verbindungen an. Als elektrozyklische Reaktionen werden solche Reaktionen bezeichnet, bei denen es unter der Beteiligung der π -Elektronen des Systems zur Ausprägung einer Einfachbindung (σ -Bindung) kommt. Der umgekehrte Fall, nämlich das Öffnen dieser Bindung, gehört ebenfalls zu dieser Reaktionsklasse [55]. In Abbildung 2.4(A) ist das Schema einer solchen Reaktion abgebildet. Die Ringschluss-, respektive Ringöffnungsreaktion kann auf verschiedene Weise erfolgen. Die an den elektrozyklischen Reaktionen beteiligten molekularen p -Orbitale besitzen einen Rotationsfreiheitsgrad. Zur Ausbildung einer chemischen Bindung müssen zwei dieser Orbitale einen räumlichen Überlapp besitzen, welcher entweder durch eine gleichläufige (*konrotatorisch*) oder gegenläufige (*disrotatorisch*) Rotation dieser Orbitale um die terminierenden Atome des Moleküls erzeugt werden kann (vgl. Abb. 2.4(B, C)). Die Frage der Energetik solcher Reaktionen kann qualitativ über sogenannte molekulare Korrelationsdiagramme beantwortet werden. Woodward und Hoffmann stellten fest, dass bei chemischen Reaktionen die Orbitalsymmetrien von Edukt- und Produktzuständen bezüglich der Anwendung bestimmter Symmetrioperationen wie Rotationen oder Spiegelungen erhalten bleiben [55, 56]. Über die Erhaltung der Orbitalsymmetrie sind damit Edukt-Orbitale (φ) mit Produkt-Orbitalen (σ , σ^* , π , π^*) korreliert. Mit diesen Korrelationen lässt sich abschätzen, ob der Reaktionspfad über eine Verbindung der Grundzustände von Edukten und Produkten oder aber die angeregten Zustände erfolgt. Im ersten Fall erwartet man für die Reaktion geringe Aktivierungsenergien (‘‘erlaubte’’ Reaktion), während im letztgenannten Fall die Aktivierungsenergie vergleichsweise hoch ist (‘‘verbotene’’ Reaktion).

In Abb. 2.5 sind exemplarisch die Orbital-Korrelationsdiagramme für den konrotatorischen und disrotatorischen Ringschluss des Butadiens gezeigt. Im konrotatorischen Fall, gezeigt in Abb. 2.5(A), kommt es zu keiner Kreuzung der Korrelationslinien (gebrochene schwarzen

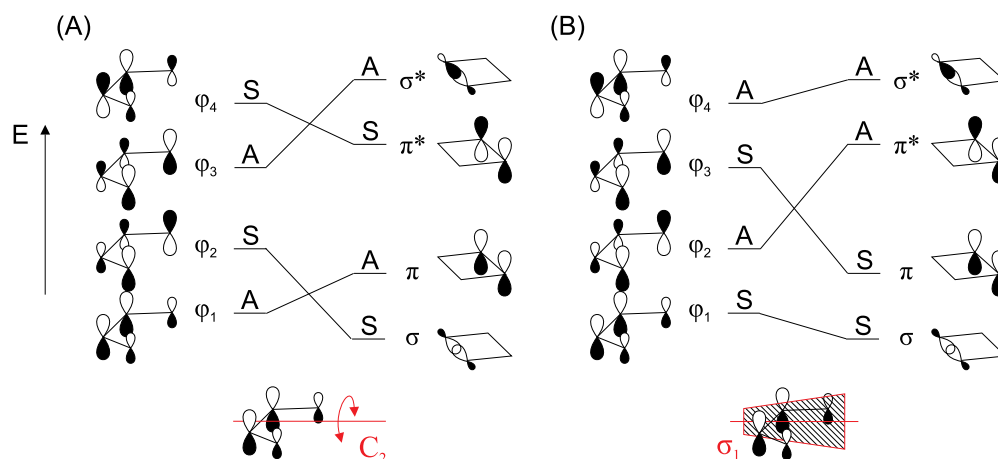




Abbildung 2.5: Orbitalkorrelationsdiagramme und Symmetrieeoperationen (rot) für die elektrozyklische Reaktion des Butadiens. Die $\varphi_1, \dots, \varphi_4$ bezeichnen die verschiedenen Orbitalkonfigurationen der linearen Moleküle. Konfigurationen hoher Symmetrie bzw. mit wenigen Knotenebenen sind energetisch begünstigt. σ und π bezeichnen die jeweiligen Orbitale im Cyclobuten. Die angeregten Molekülzustände sind durch $*$ gekennzeichnet. In roter Farbe sind die Symmetrien dargestellt. C_2 : Rotation um die angedeutete Achse. σ_1 : Spiegelung an der schraffierten Ebene. (A): Konrotatorische Reaktion des Butadiens. Symmetrieeoperation ist die C_2 -Rotation. Es gibt keine Überschneidung der Korrelationslinien (gebrochene schwarze Linien) zwischen angeregtem und Grundzustand. Damit ist die Reaktion im Grundzustand erlaubt. (B): Disrotatorische Reaktion des Butadiens. Symmetrieelement ist die σ_1 -Spiegelung. Es gibt eine Überschneidung der Korrelationslinien von angeregtem und Grundzustand. Die Reaktion ist im Grundzustand verboten. Abbildung ähnlich [48].

Linien) von angeregtem (σ^*, π^*) und Grundzustand (σ, π). Die Symmetrieeoperation bei der Betrachtung der konrotatorischen Reaktion ist die in Abb. 2.5(A) rot skizzierte C_2 -Rotation. Im Grundzustand ist die konrotatorische Reaktion energetisch begünstigt und somit erlaubt. Für die disrotatorische Reaktion ist klar eine Überschneidung der Korrelationslinien von angeregtem und Grundzustand zu erkennen (vgl. Abb. 2.5(B)). Die Symmetrieeoperation bei dieser Reaktion ist die σ_1 -Spiegelung, an der in der Abbildung rot umrissenen Symmetrieebene. Damit kann die disrotatorische Reaktion nur über den angeregten Zustand erfolgen und wird als “verboten” bezeichnet. Die Woodward-Hoffmann-Regeln fassen die eben vorgestellten Korrelationseigenschaften für elektrozyklische Reaktionen zusammen und stellen eine

Tabelle 2.1: Beispiele für elektrozyklische Reaktionen von Systemen mit verschiedener π -Elektronenanzahl k . In die Spalten “Grundzustand” und “Angeregter Zustand” sind die jeweiligen erlaubten Reaktionsmuster eingetragen. Aus [55].

Bsp.	k	Grundzustand	Angeregter Zustand
	Butadien 4	konrotatorisch	disrotatorisch
	Hexatrien 6	disrotatorisch	konrotatorisch

2 Grundlagen

Verbindung der Korrelationen zur Anzahl der π -Elektronen in linearen Systemen her [55]: Für Elektronensysteme mit $k = 4q$ π -Elektronen mit $q \in \{0, 1, \dots, n\}$ sind konrotatorische Grundzustandsreaktionen erlaubt. Ein Beispiel hierfür ist die Zyklisierung von Butadien. Für Elektronensysteme mit $k = 4q + 2$ π -Elektronen sind disrotatorische Grundzustandsreaktionen erlaubt. Als Beispiel hierfür kann Hextrien herangezogen werden. Im angeregten Zustand kehren sich die eben genannten Verhältnisse um. In Tabelle 2.1 sind die für elektrozuklische Reaktionen aufgestellten Regeln noch einmal mit den im Text genannten Beispielen aufgelistet.

3 Experimentelle Methoden

3.1 Stationäre optische Spektroskopie

3.1.1 Absorptionsspektroskopie

Die optische Transmission T einer mit Licht der Frequenz ν bestrahlten Probe ist gegeben durch das Beer-Lambertsche Gesetz:

$$T = \frac{I}{I_0} = e^{-\alpha(\nu)d} = e^{-\sigma(\nu)Nd} = 10^{-\varepsilon(\nu)cd} \quad (3.1)$$

Das Beer-Lambertsche-Gesetz gilt für optisch dünne Medien ($(1 - T) \ll 1$) und unter Vernachlässigung strahlender Kopplungseffekte. Die in den Gleichungen auftretenden Größen sind die durch die Probe transmittierte Intensität I ($[I] = \text{W}/\text{cm}^2$), die eingestrahlte Intensität I_0 , die Probendicke d ($[d] = \text{cm}$), der Absorptionskoeffizient $\alpha(\nu)$ ($[\alpha(\nu)] = 1/\text{cm}$), der Absorptionsquerschnitt der absorbierenden Teilchen $\sigma(\nu)$ ($[\sigma(\nu)] = \text{cm}^2$) und die Teilchendichte N ($[N] = 1/\text{cm}^3$), sowie der molare dekadische Extinktionskoeffizient $\varepsilon(\nu)$ ($[\varepsilon(\nu)] = \text{L}/(\text{mol cm})$) und die Konzentration der absorbierenden Teilchen c ($[c] = \text{mol/L}$).

Aus den Absorptionsspektren bzw. dem Extinktionskoeffizienten lassen sich die Übergangsdipolmomente der jeweiligen Übergänge ableiten. Für das Beispiel eines molekularen S_0 - S_1 -Überganges kann das Übergangsdipolmoment μ_{01} bestimmt werden nach [57]:

$$\mu_{01} = \sqrt{\frac{3h}{2\pi^2} \frac{c}{\nu_{S_0-S_1}^{max}} \frac{\varepsilon_0}{N_A} \ln(10) \int_{\nu_{s_0-s_1}} \varepsilon(\tilde{\nu}) d\tilde{\nu}} \quad (3.2)$$

Das Übergangsdipolmoment für Übergänge vom Zustand S_0 in den Zustand S_1 , μ_{01} , hängt danach von der Übergangsfrequenz des S_0 - S_1 Überganges $\nu_{S_0-S_1}^{max}$ und der Fläche unter der Extinktionskurve $\int_{\nu_{S_0-S_1}} \varepsilon(\tilde{\nu}) d\tilde{\nu}$ ab, wobei der frequenzabhängige Verlauf des Extinktionskoeffizienten mit $\varepsilon(\tilde{\nu})$ bezeichnet ist. N_A bezeichnet in der Gleichung die Avogadro-Konstante, c ist die Lichtgeschwindigkeit, h das Wirkungsquantum und ε_0 ist die elektrische Feldkonstante.

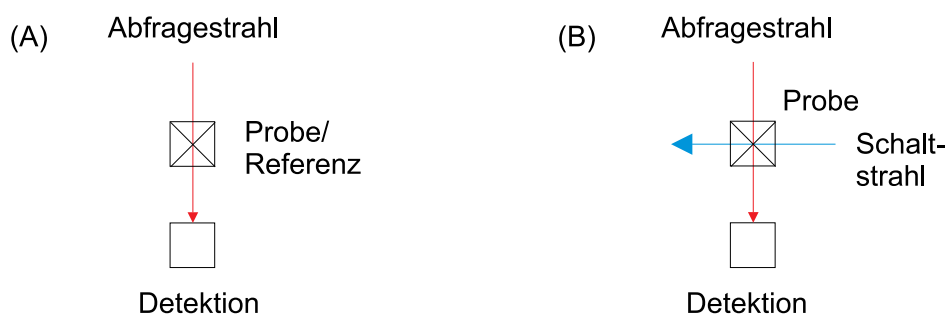


Abbildung 3.1: Vergleich der experimentellen Schemata von (A): Absorptionsspektroskopie und (B): Aktinometrie im Falle einer Photokonversion. Bei (A) werden die Spektren einer Referenz (Lösungsmittel) mit den Spektren einer Probe verglichen. Bei (B) wird die durch die Photoreaktion ausgelösten Schaltstrahl verursachte Änderung der Transmissionseigenschaften eines Photoeduktes oder -produktes verfolgt. Die Analyse der Zeitreihe der Spektren ermöglicht eine Bestimmung der Konversionsrate oder -effizienz.

3.1.1.1 UV-VIS- und IR-Absorptionsspektroskopie

UV-VIS-Absorptionsmessungen an molekularen Lösungen im Wellenlängenbereich zwischen 250 nm und 800 nm wurden mit einem Perkin-Elmer-2S Spektrometer oder einem Varian-Cary-Eclipse-Spektrometer¹ durchgeführt. Für die Messung der UV-VIS-Absorptionsspektren wurden Hellma-Suprasil-Küvetten verwendet, welche eine Transmission von $\sim 83\%$ im UV bis zu Wellenlängen von 200 nm garantieren. Die Transmission auf der niederenergetischen Seite des Spektrums liegt für dieses Küvettenmaterial bis zu Wellenlängen um $3.5 \mu\text{m}$ bei etwa 85% .

IR-Absorptionsspektren von molekularen Lösungen wurden mit einem Varian 640-IR-Spektrometer aufgenommen (*Fourier Transform Infrared Spectrometer*, FTIR). Für Lösungen mit Konzentrationen im mM-Bereich wurden Küvetten aus CaF_2 verwendet, welches geeignete Transmissionseigenschaften für Messungen im Spektralbereich zwischen 2400 cm^{-1} ($4.16 \mu\text{m}$) und 3600 cm^{-1} ($2.77 \mu\text{m}$) zeigt. Für Lösungen mit Konzentrationen im μM -Bereich wurde eine 5 cm Küvette aus Hellma Suprasil-300 Glas mit einer Transmission von $\sim 85\%$ im Spektralbereich zwischen 3500 cm^{-1} ($2.86 \mu\text{m}$) und $5 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-1}$ ($0.2 \mu\text{m}$) verwendet. Je nach Konzentration der Lösungen wurden Küvetten mit verschiedenen optischen Pfadlängen verwendet ($10 \mu\text{m} - 5 \text{ cm}$).

3.1.1.2 Aktinometrie

Die Aktinometrie stellt eine besondere Form der Absorptionsspektroskopie dar. In Abb. 3.1 sind vergleichend die Messprinzipien der Absorptionsspektroskopie (A) und der Aktinometrie (B) gezeigt. Die Methode der Aktinometrie eignet sich, um den Ablauf einer chemischen Reaktion zu verfolgen. Dabei müssen Edukte und Produkte der Reaktion unterschiedliche Absorptionseigenschaften aufweisen. Durch die Umwandlung des bzw. der Edukte in das Produkt ändern sich die Transmissionseigenschaften der Edukt-Produkt-Mischung solange, bis sich mit dem Erreichen des chemischen Gleichgewichtes ein stationärer Zustand einstellt. Durch die Messung der Edukt- oder Produkttransmission während der Reaktion können Konzentrationsänderungen der Edukte oder Produkte während des Reaktionsverlaufes ab-

¹AG Hecht, Institut für Chemie, Humboldt-Universität zu Berlin

geleitet und Aussagen über den Reaktionsverlauf getroffen werden.

Der Gegenstand der im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten aktinometrischen Experimente war die Photo-Isomerisation des in Kap. 4 vorgestellten Diarylethen-Derivates. Unter der Annahme, dass für eine Photoreaktion $X \xrightarrow{h\nu} Y$ gilt, kann für die Spezies X folgende Kinetik für die photoinduzierte Änderung der Konzentration $[X]$ aufgestellt werden:

$$-\frac{d[X](t)}{dt} = k_{X \rightarrow Y}[X](t) = \sigma_X(\lambda_s)\eta_{X \rightarrow Y}F[X](t) \quad (3.3)$$

Dabei ist $k_{X \rightarrow Y}$ die Ratenkonstante der Photokonversion, welche sich über die Absorptionsquerschnitte $\sigma_X(\lambda_s)$ bei der die Photoreaktion auslösenden Wellenlänge λ_s , die Reaktionseffizienz der Photoreaktion $\eta_{X \rightarrow Y}$ und den Fluss der Photonen F bei λ_s ausdrücken lässt. Die Absorptionsquerschnitte können über die molaren Extinktionskoeffizienten $\varepsilon_X(\lambda_s)$ bei der Schaltwellenlänge λ_s nach $\sigma_X(\lambda_s) = 3.82 \cdot 10^{-21} \varepsilon_X(\lambda_s)$ (in cm^2) berechnet werden [58]. Der Vorteil bei der Verwendung des Absorptionsquerschnittes gegenüber der Verwendung des molaren Extinktionskoeffizienten ist die direkte Verbindung zur Konversionsrate $k_{X \rightarrow Y}$, in welche direkt der experimentell gut zugängliche Fluss F und die für die quantitative Beschreibung der Photoisomerisation wichtige Konversionseffizienz $\eta_{X \rightarrow Y}$ eingehen.

Unter der Voraussetzung, dass das Edukt und das zugehörige Photoprodukt klar getrennte Absorptionseigenschaften bei der Testwellenlänge aufweisen, d.h. die jeweiligen Absorptionsbanden keinen spektralen Überlapp bei der Abtastwellenlänge besitzen, kann das folgende Vorgehen angewendet werden. Die Messung der Transmission und damit der Photokonversion erfolgt auf einer der Banden des Photoprodukts. Die Transmission des Photoprodukts Y bei einer Testwellenlänge λ_t wird durch den molaren Extinktionskoeffizienten bei dieser Wellenlänge $\varepsilon_Y(\lambda_t)$, den optischen Pfad des Teststrahls d und die Produktkonzentration $[Y]$ bestimmt. Die transmittierte Intensität I eines Lichtstrahls bei λ_t mit der Ausgangsintensität I_0 folgt dem Beer-Lambertschen Gesetz. Für das Beispiel einer X-Y-Konversion und unter der Annahme einer Konstanz der Summe der Konzentrationen $[X] + [Y] = \text{const.}$, erhält man dann ausgehend von einer Startkonzentration des Eduktes $[X](t)|_{t=0} = [X]_0 \neq 0$ für eine Änderung der transmittierten Intensität des Teststrahls als Funktion der Bestrahlungszeit folgenden Zusammenhang:

$$I(t) = I_0 \cdot 10^{[X]_0 d \varepsilon_Y(\lambda_t) (-1 + \exp\{-t F \eta_{X \rightarrow Y} \sigma_X(\lambda_s)\})} \quad (3.4)$$

Die Produkt- und Eduktkonzentrationen können über die Konstanz der Summe der Konzentrationen ineinander umgerechnet werden. Damit werden bei Kenntnis des photonischen Flusses des Schaltstrahles, der Absorptionen des Eduktes und Photoproduktes bei den jeweiligen Wellenlängen (λ_s , λ_t) sowie des optischen Pfades des Teststrahls die Schalteffizienzen $\eta_{X \rightarrow Y}$ der jeweiligen Reaktion durch eine Kurvenanpassung der Folge der Transmissionsdaten während der Reaktion bestimmt.

Für eine zweistufige Photoreaktion des Typs $X \rightarrow Y \rightarrow Z$ wird das folgende Vorgehen zur Bestimmung der Reaktionsparameter verwendet: Unter der Annahme, dass zum Startzeitpunkt der Photoreaktion nur X in der Lösung vorliegt, d.h. wenn für die Konzentrationen $[X](t)|_{t=0} = [X]_0$ gilt, lautet die Lösung einer Folgereaktionskinetik:

$$[Y](t) = \frac{\eta_{X \rightarrow Y} \sigma_X}{\eta_{Y \rightarrow Z} \sigma_Y - \eta_{X \rightarrow Y} \sigma_X} \cdot [X]_0 \cdot (\exp(-\eta_{X \rightarrow Y} \sigma_X F t) - \exp(-\eta_{Y \rightarrow Z} \sigma_Y F t)) \quad (3.5)$$

Hierbei bezeichnet η die Reaktions- bzw. Konversionseffizienzen der jeweiligen im Index bezeichneten Photokonversion mit σ sind die jeweiligen Wirkungsquerschnitte der molekularen

Spezies bei der für die Photoreaktion verwendeten Wellenlänge bezeichnet. Die Absorptionsquerschnitte werden aus den molaren Extinktionskoeffizienten berechnet: $\sigma = 3.82 \cdot 10^{-21} \varepsilon$ (in cm^2) [58]. Dabei bezeichnet ε den molaren Extinktionskoeffizienten von X oder Y. F ist der Fluss der die Photokonversion auslösenden Photonen.

Während der Experimente zur Bestimmung der Isomerisationseffizienzen des DTE-Derivates wurden die Lösungen bei Konzentrationen ($\leq 1 \text{ mM}$) mit einem magnetischen Rührer homogenisiert. Bei den Konversionsmessungen mit hochkonzentrierten ($> 10 \text{ mM}$) Lösungen war dieses Vorgehen bedingt durch die geringen Schichtdicken der Küvetten nicht mehr praktikabel. Hier wurde eine Strahlhomogenisierung mit einer Mikrolinsen-Matrix vorgenommen, um eine homogene Ausleuchtung der Probe in einem klar definierten räumlichen Bereich zu realisieren.

3.1.2 Photolumineszenzspektroskopie (PL)

Als Lumineszenz wird im Allgemeinen der strahlende Übergang bzw. die spontane Emission aus einem angeregten Zustand in einen energetisch tiefer liegenden elektronischen Zustand eines Systems bezeichnet. Bei der Photolumineszenz (PL) wird der angeregte Zustand mit Licht der geeigneten Wellenlänge präpariert. Für die optische Spektroskopie im Rahmen dieser Arbeit wurde Anregungslicht mit Energien $E_{exc} \geq E_g$ verwendet, wobei E_g die Bandlückenenergie des untersuchten Halbleitermaterials bzw. die HOMO-LUMO Energie des untersuchten molekularen Systems bezeichnet.

Bei der optischen Spektroskopie der in Kap. 5 beschriebenen Dünnschicht-Halbleiterproben kamen zwei verschiedene experimentelle Anordnungen zum Einsatz. Bei beiden Experimenten konnte die Temperatur über einen weiten Bereich reguliert werden ($T \leq 10 \text{ K} - T \sim 50 \text{ K}$, (Konti Type Micro, CryoVac)). Im ersten Experiment wurde eine konfokale Anregung und Sammlung der PL realisiert. Die Anregung erfolgte bei einer Energie von 3.81 eV mit der UV-Linie eines HeCd-Dauerstrichlasers (Kimmon). Das Anregungslicht wurde über ein 50X Objektiv auf die Probe fokussiert (UV Plan APO 50X, Seiwa). Der Durchmesser der beleuchteten Fläche auf der Probe betrug $\sim 3 \mu\text{m}$. Typische Anregungsflüsse lagen bei 1 W/cm^2 .

Die PL wurde über das gleiche Objektiv eingesammelt und in ein 0.75 m Spektrometer mit einer energetischen Auflösung von $\sim 0.5 \text{ meV}$ geführt (Acton Research). Die Spektren wurden mit einer Stickstoff-gekühlten CCD-Kamera (Spec-10, Roper Scientific) aufgenommen und der elektronischen Datenverarbeitung zugeführt. Zur Durchführung von konfokalen Rastermessungen wurde der Kryostat auf einem X-Y-Positionierer angebracht. Ein Schema des Aufbaus ist in Abb. 3.2 gezeigt.

Im zweiten PL-Experiment wurden hohe räumliche Auflösungen mit einem Nahfeldmikroskop erreicht. Hier kam zur Dauerstrich-Anregung der Proben die 3.81 eV Linie eines HeCd-Lasers zum Einsatz. Lumineszenzspektren wurden mit einem Acton Spectra Pro 2500i Spektrometer gemessen. Die energetische Auflösung betrug 0.3 meV . Die stationären Spektren wurden mit einer CCD-Kamera (Spec-10, Roper Scientific; Newton, Andor) aufgenommen und der elektronischen Datenverarbeitung zugeführt. Weitere Einzelheiten zum Nahfeldmikroskop sind in Kapitel 3.3 beschrieben, in welchem auch ein Schema des Aufbaus gezeigt wird (Abb. 3.9). Für die Messung von Fluoreszenzen molekularer Lösungen wurde ein Fluorolog Fluoreszenzspektrometer verwendet.

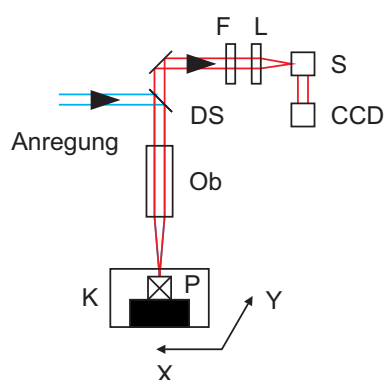


Abbildung 3.2: Schema des konfokalen PL Messplatzes. Die Anregung wird über einen dichroitischen Spiegel (DS) über ein Objektiv (Ob, UV Plan APO 50X, Seiwa) auf die im Kryostaten (K) befindliche Probe (P) fokussiert. Die PL wird über das gleiche Objektiv eingesammelt, und durch DS auf einen Filter zum Blocken von eventuell im Strahlengang verbliebenem Anregungslicht (F) mit einer Linse (L) auf den Eintrittsspalt eines Spektrometers (S) fokussiert. Das Spektrum wird mit einer CCD Kamera aufgenommen und elektronisch weiter verarbeitet. Um Konfokalscans durchführen zu können, ist K außerdem auf einem X-Y-Positionierer montiert.

3.2 Transiente optische Spektroskopie

3.2.1 Anrege-Abfrage-Spektroskopie

Bei den Anrege-Abtast-Experimenten wurden zwei verschiedene Schemata verwendet. Zum ersten kam ein “entartetes” Anrege-Abfrage-Schema zum Einsatz (Abb. 3.3(A)). Bei dieser Form der Anrege-Abtast-Spektroskopie wird dieselbe Wellenlänge für Anregung und Abtastung verwendet. Beim zweiten Schema wurden Anregung und die Abfrage zwei verschiedene Wellenlängen verwendet (Abb. 3.3(B)).

Im Einfarben-Anrege-Abtast-Experiment wurde eine nicht kollineare Anrege-Abtast-Geometrie verwendet. Die linearen Polarisierungen der Anrege- und Abtast-Impulse waren gekreuzt (90°). Die ~ 40 fs-Impulse eines regenerativen Titan-Saphir (Ti:Sa)-Verstärkers (Coherent RegA 9050, Rep.Rate 300 kHz, $3.7 \mu\text{J}$ /Impuls) wurden zum Pumpen eines optisch-parametrischen Verstärkers verwendet (“*optical parametric amplifier*”, OPA; Coherent OPA 9850). Der Signal-Anteil der OPA-Emission wurde mit einem BBO-Kristall (β -Bariumborat, $100 \mu\text{m}$) frequenzverdoppelt. Nach der Verdopplung wurden die Impulse mit einem Prismenkompressor rekomprimiert. Die resultierenden Impulse hatten eine zentrale Wellenlänge von 590 nm bei einer Impulsenergie von 40 nJ und Impulslängen $\leq 50 \text{ fs}$ (Abb. 3.3(A): I). Das polarisiert in das Anrege-Abfrage-Schema geführte Licht wurde über einen Strahlteiler (Abb. 3.3(A): ST) in zwei Anteile aufgespalten: 90% des Lichtes wurden zur Anregung verwendet während die verbleibenden 10% zum Abtasten verwendet wurden. Die Polarisation der Abtastung wurde über eine $\lambda/2$ -Platte senkrecht zu der der Anregung eingestellt. Über einen konkaven Spiegel (Brennweite 10 cm , (Abb. 3.3(A): S)) wurden Anrege- und Abtastimpulse auf einen Bündeldurchmesser von $\sim 100 \mu\text{m}$ fokussiert (Anregungsdichte $\sim 0.5 \text{ mJ/cm}^2$). Um verbleibende Anteile des Anregungslichtes von der Abfrage zu trennen, wurde nach der Probe ein 90° zur Polarisation des Anregungslicht gedrehter Analysator eingesetzt (Abb. 3.3(A): P). Die Abfrageimpulse wurden nach der Probe über eine Si-Photodiode detektiert und über einen Transimpedanzverstärker (Stanford-Research SR570) der elektronischen Datenverarbeitung zugeführt. Um die Sensitivität des Aufbaus zu erhöhen, wurde die Lock-In-Technik verwendet (Stanford Research, SR830). Dafür wurde das Anregungslicht mit einem Zehacker moduliert (Abb. 3.3(A): C, Rechteckmodulation, $f = 500 \text{ Hz}$). Die zeitliche Auflösung des experimentellen Aufbaus wurde über die Anstiegszeit der Transmission einer Rhodamin 700 Lösung ermittelt (Rhodamin 700 in Ethanol, $8 \cdot 10^{-5} \text{ M}$). Der Zeitverlauf des Anstieges folgt dem Integral über die Kreuzkorrelation zwischen Anrege- und Abfrageimpuls, deren Breite der zeitlichen Auflösung des Experimentes entspricht. Diese Abschätzung ist unter der Annahme der instantanen Antwort des zur Bestimmung der Auflösung verwendeten molekularen Systems möglich. Die Resultate dieser Messung sind in Abb. 3.3(C) gezeigt. Die resultierende zeitliche halbe Standardbreite der Kreuzkorrelation ($1/e$ -Wert, σ) zwischen Anregung und Abfrage beträgt $\sim 95 \text{ fs}$ (0.22 ps FWHM , $\text{FWHM} = 2\sigma\sqrt{2\ln(2)}$).

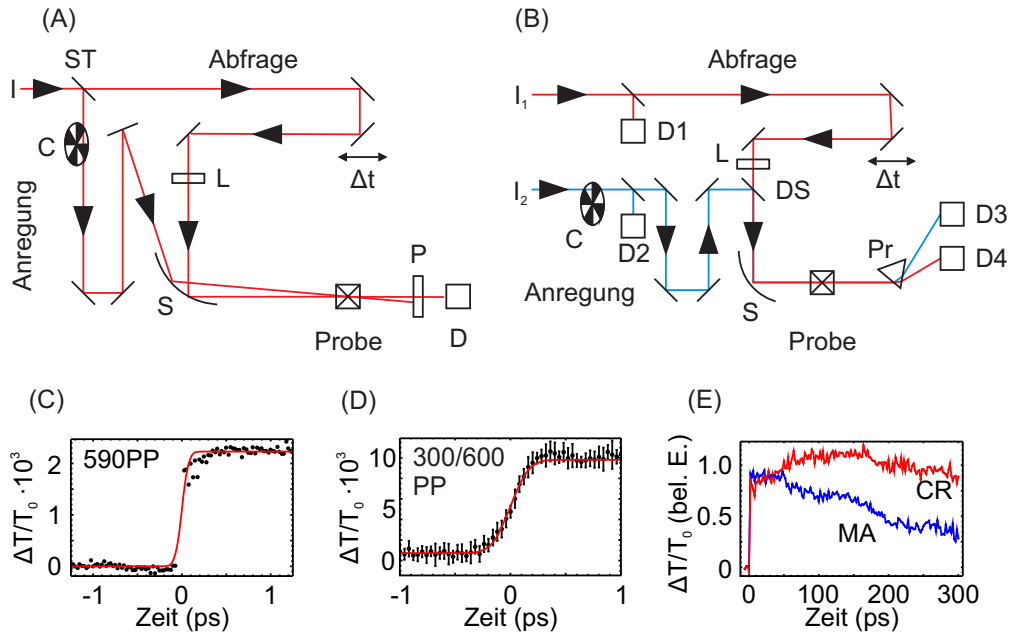


Abbildung 3.3: (A): Schema eines Einfarben-Anrege-Abtast-Experimentes in nicht-kollinearer Strahlgeometrie. I : Einfallender Impulszug, ST : Strahlteiler (Teilungsverhältnis 0.9/0.1), C : Chopper, L : $\lambda/2$ -Platte, S : Konkavspiegel, P : Polarisations-Analysator, D : Photodiode, Δt : Laufzeitverzögerung der Abfrage. (B): Schema eines Zweifarben-Anrege-Abtast-Experimentes in kollinearer Strahlgeometrie. I_1 : Einfallender Abfrage-Impulszug, I_2 : Einfallender Anrege-Impulszug, $D1$: Intensitätsmonitor der Abfrage vor der Probe, $D2$: Intensitätsmonitor der Anregung vor der Probe, C : Chopper, Δt : Laufzeitverzögerung der Abfrage, L : $\lambda/2$ -Platte, DS : Dichroitischer Spiegel (Strahlzusammenführung Anregung/Abfrage), S : Konkavspiegel, Pr : Prisma, $D3$: Intensitätsmonitor der Anregung nach der Probe, $D4$: Intensitätsmonitor der Abfrage nach der Probe. (C, D): Integrierte Kreuzkorrelationen des Einfarben- (C) und Zweifarben- (D) Anrege-Abtast-Experimentes zur Bestimmung der zeitlichen Auflösungsgrenze. Für die Messungen der zeitlichen Auflösung des in (A) gezeigten Schemas wurde eine Rhodamin-700-Lösung verwendet ($8 \cdot 10^{-5}$ M in Ethanol, FWHM der Kreuzkorrelation 0.22 ps), für das in (B) gezeigte Schema eine o-DTE-Lösung ($1.6 \cdot 10^{-4}$ M in CHCl_3 , FWHM der Kreuzkorrelation 0.32 ps). (E): Exemplarische transiente Absorption einer Rhodamin-700 Lösung (degeneriertes Anrege-Abtast-Schema, 590 nm, $8.2 \cdot 10^{-5}$ M). CR: Gekreuzte Polarisationen von Anregung und Abfrage. MA: *magic angle*-Konfiguration zwischen den Polarisationen von Anregung und Abfrage.

3 Experimentelle Methoden

Im Fall des Zweifarben-Anrege-Abtast-Experiments wurde eine kollineare Geometrie von Anrege- und Abtaststrahl eingesetzt (Abb. 3.3(B)). Zur Erzeugung der beiden im Experiment verwendeten Wellenlängen wurde das bei einer Wellenlänge von 800 nm zentrierte Ausgangssignal eines regenerativen Verstärkers (Spectra, Spitfire) verwendet und einer parametrischen optischen Konversion unterzogen (Light Conversion, TOPAS-C). Nach der Konversion folgten Stufen zur Frequenzverdopplung. Die Impulse der Abfrage (600 nm) hatten Energien um ~ 1 nJ (Abb. 3.3(B): I_1). Die Impulsenergien für die Anregung bei 300 nm lagen bei ~ 60 nJ (Abb. 3.3(B): I_2). Die Intensitäten von Anregung und Abfrage wurden vor der Probe über zwei Dioden verfolgt (Abb. 3.3(B): D1, D2). Das Licht der Anregung wurde über einen Zehnerhacker moduliert (Abb. 3.3(B): C). Die Frequenz der Modulation der Anregung war mit der Repetitionsrate des Laserverstärkers synchronisiert ($f_{rep} = 1$ kHz). Über die Modulation der Anregung wurde der Vergleich der Transmission der unangeregten Probe mit der angeregten Probe möglich. Die Strahlengänge der Anregung und der Abfrage wurden über einen dichroitischen Spiegel zusammengeführt (Abb. 3.3(B): DS) und kollinear verlaufend über einen konkaven Spiegel mit einer Brennweite von 10 cm (Abb. 3.3(B): S) in die Probe fokussiert (Fokus-FWHM ~ 30 μ m, Anregungsdichte ~ 8 mJ/cm²). Nach dem Durchlaufen der Probe wurden Anrege- und Abtaststrahl über ein Prisma voneinander getrennt und mit Photodioden detektiert (Abb. 3.3(B): Pr, D3, D4). Die Signale der Dioden wurden mit Boxcar-Integratoren summiert und dann der elektronischen Datenverarbeitung zugeführt (Stanford Research, SR250).

Die Impulsdauern im Experiment wurden über “*frequency-resolved-optical-gating*”-Messungen (FROG) bestimmt. Bei FROG-Messungen wird die in einem nichtlinearen Medium erzeugte Autokorrelation eines Lichtimpulses spektral aufgelöst gemessen. Aus der so gewonnenen Auftragung des Spektrums des nichtlinearen Prozesses gegen die Verzögerungszeit, dem Spektrogramm, können über einen Phasenrekonstruktionsalgorithmus Parameter der Lichtimpulse, wie z.B. die Impulsdauer oder die Phase, bestimmt werden. In einem Übersichtsartikel von Trebino *et al.* wird eine umfassende Einführung in die FROG-Technik gegeben [59]. Die Intensität des Spektrogrammes $I_{FROG}(\omega, \tau)$ folgt der Fouriertransformation des elektrischen Feldes des aufgenommenen Signals $E_{sig}(t, \tau)$:

$$I_{FROG}(\omega, \tau) = \left| \int_{-\infty}^{\infty} E_{sig}(t, \tau) \exp \{-i\omega t\} dt \right|^2 \quad (3.6)$$

Im Fall des 600 nm Lichtes wurde FROG über die Frequenzverdopplung des zu analysierenden Lichtes realisiert (SHG-FROG). Für die Analyse der UV-Impulse wurde die Selbstbrechung eines Quartzplättchens für die FROG-Messungen ausgenutzt (SD-FROG). Der Unterschied der beiden Methoden besteht in der Ordnung des elektrischen Feldes des jeweiligen ausgenutzten nichtlinearen Effektes. Das Signalfeld bei der Nutzung der Frequenzverdopplung ist ein Prozess zweiter Ordnung mit $E_{sig}^{SHG}(t, \tau) = E(t)E(t - \tau)$. Dies hat zur Folge, daß die SHG-FROG-Spektrogramme symmetrisch längs ihrer Zeitachse sind. Damit können z.B. negativ *gechirpte* Impulse, also Impulse, deren kurzwellige spektrale Anteile innerhalb der Impulseinhüllenden vor den langwelligen Anteilen laufen, nicht von positiv *gechirpten* Impulsen unterschieden werden. Die Situation ändert sich, wenn für die FROG-Messungen ein Prozess mit einer Ordnung > 2 im elektrischen Feld ausgenutzt wird. Im Fall des SD-FROG liegt das elektrische Feld in der dritten Ordnung mit $E_{sig}^{SD}(t, \tau) = E(t)^2 E^*(t - \tau)$ vor, so dass im FROG-Spektrogramm Asymmetrien längs der Zeitachse zugelassen sind. Dabei bezeichnet $E^*(t - \tau)$ das komplex-konjugierte elektrische Feld. Damit kann im Gegensatz zum SHG-FROG beim SD-FROG der Chirp der untersuchten Impulse bestimmt werden. Die aus den Messungen abgeleiteten Impulsdauern von Anrege- und Abfrageimpulsen beider

Experimente lagen jeweils bei etwa 50 fs. Die in Abb. 3.3(D) gezeigte integrierte Kreuzkorrelation von Anrege- und Abfrageimpuls hat eine Breite von ~ 135 fs (Anstiegszeit o-DTE, $1.6 \cdot 10^{-4}$ M), womit sich eine volle Halbwertsbreite (FWHM) der Kreuzkorrelation von 0.32 ps ergibt. Dieser Wert entspricht der Auflösungsgrenze des Experimentes.

Die kollinearen 2-Farben-Messungen wurden mit einem Polarisationswinkel von $\sim 55^\circ$ (*magic angle*) zwischen Anregungs- und Abtaststrahl ($\lambda/2$ -Platte, Abb. 3.3(B): L)) durchgeführt. Damit wird der Einfluss einer Rotationsdynamik der Moleküle auf das transiente Signal unterdrückt [60, 61]. In Abb. 3.3(E) sind exemplarisch zwei Anrege-Abfrage-Messungen an einer Rhodamin-700-Lösung gezeigt ($8.2 \cdot 10^{-5}$ M). Die Transienten wurden mit dem degenerierten Anrege-Abfrage-Schema bei einer Wellenlänge von 590 nm aufgenommen. Bei der mit CR bezeichneten Kurve in Abb. 3.3(E) standen die Polarisationen von Anregung und Abfrage senkrecht zueinander. Bei der mit MA bezeichneten Kurve waren die Polarisationen von Anregung und Abfrage im *magic angle* zueinander konfiguriert.

Bei den an dem DTE-Derivat durchgeführten Messungen wurde eine Durchflussküvette mit einer Schichtdicke von $500 \mu\text{m}$ verwendet, was einen Probenaustausch im Anregungs- und Abtastvolumen ermöglichte (HMS Micro Systems, MZR 2921). Die Durchflussrate durch die Küvette lag bei etwa 0.6 ml/s. Die in ein Reservoir rückgeführten Spezies (1 ml) wurden durch eine Bestrahlung mit dem Licht einer roten Power-LED bei einer Wellenlänge von 625 nm (~ 0.5 W) bzw. dem Licht einer UV-LED bei 305 nm (UVTOP-305-BL, ~ 0.1 mW) in den jeweiligen Ausgangszustand zurückversetzt und wieder dem Experiment zugeführt.

3.2.2 Transiente Photolumineszenz-Spektroskopie

Die Anregungsimpulse für die Messungen der transienten Fluoreszenz mit einer Streak-Kamera wurden über den frequenzverdoppelten (β -Bariumborat (BBO), 4 mm) Ausgang eines optisch-parametrischen Oszillators (OPO, Spectra Physics, Opal) zur Verfügung gestellt. Der OPO wurde synchron über einen modengekoppelten Titan-Saphir (Ti:Sa) Oszillator (Spectra Physics, Tsunami) getrieben. Die Repetitionsrate des Oszillators lag bei 80 MHz. Die zentrale Wellenlänge der im Experiment verwendeten Impulse lag bei ~ 628 nm, die Dauer der Anregungsimpulse betrug ~ 100 fs. Für Messungen mit Anregungswellenlängen bei 400 nm wurde das Ausgangssignal des Ti:Sa Oszillators direkt frequenzverdoppelt. Das Anregungslicht wurde auf die Frontfläche der Probe fokussiert ($300 \mu\text{m}$). Das Fluoreszenzlicht wurde mit einem Spiegelsystem von der Frontfläche der Probe eingesammelt und auf den Eingangsspalt eines Spektrometers fokussiert (Princeton Instruments, Acton SP2300). Bei dem verwendeten Spektrometer handelt es sich um ein „*Imaging-Spektrometer*“, bei welchem der bei gewöhnlichen Spektrometern auftretende Laufzeitunterschied der verschiedenen spektralen Komponenten des Lumineszenzsignals innerhalb des Spektrometers kompensiert wird. Das Ausgangssignal des Spektrometers wurde mit einer Streak-Kamera detektiert (Hamamatsu C5680, S1 Kathode) und der elektronischen Datenverarbeitung zugeführt. Die Streak-Kamera wurde im Synchroscan-Modus verwendet. Dabei werden die Deflektionselektroden der Kamera mit einer stabilen periodischen Sweep-Spannung (vgl. Abb. 3.4(A)) getrieben, welche mit der optischen Anregung synchronisiert ist [62]. Nach Herstellerangaben können mit dem verwendeten Kameramodell bei einer Wellenlänge von 800 nm im Synchroscan-Modus zeitliche Auflösungen < 3 ps erreicht werden [63]. Die über Streulicht der Anregung gemessene zeitliche Auflösung des Aufbaus liegt bei ~ 2 ps (FWHM Instrumentenfunktion). Die schematischen Darstellungen des Funktionsprinzips einer Streak Kamera und des experimentellen Aufbaus sind in Abb. 3.4(A, B) gezeigt.

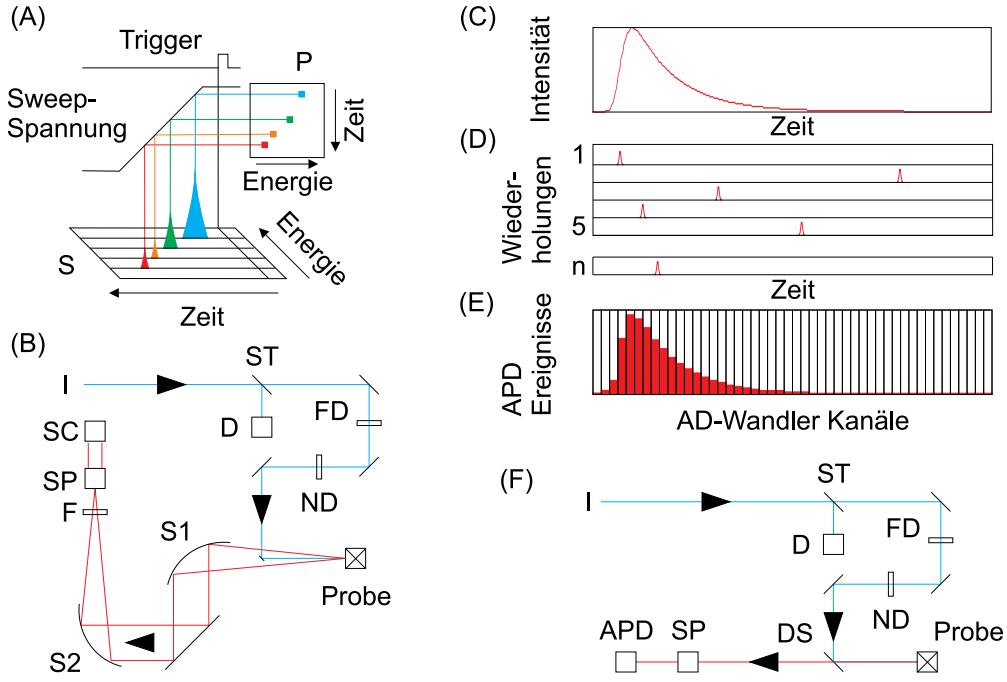


Abbildung 3.4: (A, B): Streak-Kamera. (A): Schema des Funktionsprinzipes. Ein spektrales in der Zeit variierendes Signal S wird nach dem Setzen eines Trigger-Impulses über eine Steuerspannung (*sweep-voltage*) in eine zwei-dimensionale Darstellung P projiziert (*streak-trace*). (B): Schema eines Streak-Kamera-Experimentes. I : Anregungslicht, ST : Strahlteiler, D : Trigger-Photodiode, FD : Frequenzverdopplung (BBO), ND : Neutralsdichtefilter, $S1$: Kollimatorspiegel, $S2$ Fokussierspiegel, F : Anregungslicht-Filter, SP : Spektrometer, SC : Streak-Kamera. (C-F): *Time correlated single photon counting* TCSPC. (C): Verteilung der PL-Intensität in Abhängigkeit von der Zeit. (D): Photonenankunftszeit einzelner Photonen in Abhängigkeit von der Zeit für viele (n) Wiederholungen des Experimentes. (E): Photonenflugzeitstatistik (Histogramm): Über einen Zeit-Amplituden-Konverter auf AD-Wandlerkanäle verteilte Detektorereignisse. Jeder AD-Wandlerkanal entspricht einem Zeitintervall. (F): Schema eines TCSPC-Experimentes. I : Anregungslicht, ST : Strahlteiler, D : Trigger-Photodiode, FD : Frequenzverdopplung (LBO), ND : Neutralsdichtefilter, DS : Dichroitischer Spiegel, SP : Spektrometer, APD : *avalanche*-Photodiode.

Neben den Messungen mit der Streak-Kamera wurden außerdem Lumineszenztransienten über Zeit-korreliertes-Einzelphotonen-Zählen (*time-correlated single photon counting*, TCSPC) aufgenommen. Hierbei handelt es sich um ein Messprinzip, bei welchem eine Photonen-Ankunfts-Statistik für Detektorereignisse zur Rekonstruktion von PL-Transienten genutzt wird. Als Impulsquelle für optische Anregungen diente ein Titan-Saphir-Oszillator (Spectra Physics Tsunami). Die bei Wellenlängen um 700 nm zentrierten Impulse (~ 100 fs) wurden in einem Lithiumtriborat-Kristall (LBO) mit einer Stärke von 2 mm frequenzverdoppelt. Ausgehend von der vom Oszillator erzeugten Zeitreferenz (Repetitions-Rate 80 MHz) wird das Auftreffen einzelner Lumineszenzphotonen registriert und ein Photonen-Ankunftszeit-Histogramm erstellt (vgl. Abb. 3.4(C-E)). Eine umfassende Einführung in diese Technik wird in Ref. [64] gegeben. Die Zeitauflösung des in Abb. 3.4(F) skizzierten TCSPC-Auf-

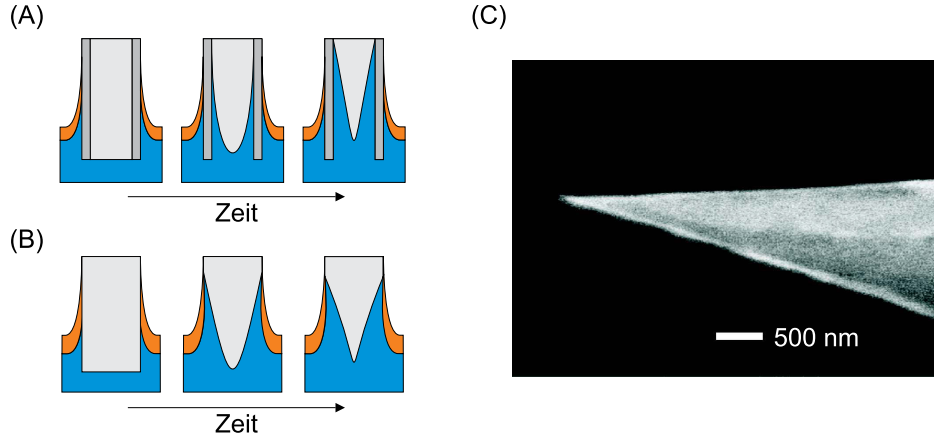


Abbildung 3.5: (A, B): Verfahren zur Herstellung von Faserspitzen. Blau: Fluorwasserstoff (HF), Orange: Organische Deckschicht (z.B. 2,2,4-Trimethylpentan), Grau: Kunststoffmantel (Dunkelgrau), Fasermantel und Faserkern (Hellgrau); (A): *Tube-etching*, Die Glasfaser wird in ihrem Kunststoffmantel geätzt. (B): Ätzen der Faser ohne Kunststoffmantel. (C): Elektronenmikroskopische Aufnahme einer Typischen NSOM-Sonde. Der Spitzenapex hat Abmessungen von ~ 100 nm.

baus beträgt ~ 65 ps (FWHM Instrumentenfunktion). Für Messungen nahe der zeitlichen Auflösungsgrenze wurde die zeitdiskrete Faltung der Instrumentenfunktion (IF) mit einem Zerfallsmodell an die Transienten angepasst. Dabei wird eine Funktionenfolge f_i generiert, welche der aufgenommenen Lumineszenztransienten entspricht. Für ein monoexponentielles Zerfallsmodell liest ist die Funktionenfolge f_i der Faltungen [65]:

$$f_i = \text{IF}_i \star \exp \left\{ -\frac{it}{k\tau} \right\} = \sum_{j=1}^{\min(i,l)} \text{IF}_j \exp \left\{ -\frac{(i-j)t}{k\tau} \right\} \quad (3.7)$$

Hierbei werden im Folglied i die Datenpunkte 0 bis $\min(i, l)$ der jeweiligen Transienten ausgewertet, wobei l der Anzahl der Glieder der Folge der Datenpunkte der IF entspricht. Das letzte Folglied von f_i , d.h. $f_{i_{\max}=k}$, entspricht dem letzten Datenpunkt der Transienten. Der Parameter t in der Funktionenfolge entspricht der Dauer des aufgenommenen Zeitfensters. Die Zeitkonstante des Zerfallsmodells wurde in der Gleichung mit τ bezeichnet.

3.3 Tieftemperatur Nahfeldmikroskopie

Optische Messungen mit hoher räumlicher Auflösung und über einen weiten Temperaturbereich (5 K-300 K) wurden mit einem optischen Nahfeldmikroskop (*near-field scanning optical microscope*, NSOM) durchgeführt. Um das Beugungslimit zu überwinden ($d = 0.82 \frac{\lambda}{n \sin(\alpha)}$) und um Strukturen mit Abständen $< d$ auflösen zu können, kann die Nahfeldmikroskopie verwendet werden.

Synge schlug 1928 ein Konzept vor, bei dem eine Probe aus einem geringen Abstand (~ 10 nm) durch eine Apertur mit einem Durchmesser von ~ 10 nm beleuchtet und abgerastert wird [66]. Dieses Konzept der Beleuchtung und Rasterung kommt in den wesentlichen Zügen auch in modernen Nahfeldmikroskopen zum Einsatz. In den Experimenten wurden als Nahfeldsonden unbeschichtete Glasfaserspitzen verwendet. Die Spitzen wurden durch das

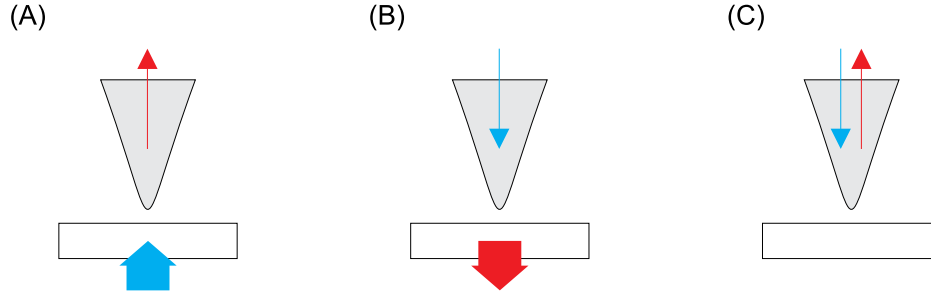


Abbildung 3.6: Verschiedene Betriebsmodi für Photolumineszenzmessungen mit einem NSOM mit dielektrischen Sonden. Anregungslicht ist in Blau, Lumineszenzlicht in Rot dargestellt. (A): Sammel-Modus. Die Probe wird über ein Objektiv oder über totale interne Reflexion angeregt. Die NSOM-Sonde wird lokal zum Sammeln der Lumineszenz der Probe verwendet. (B): Anregungsmodus. Die Probe wird lokal über die NSOM-Sonde angeregt. Lumineszenzlicht wird über eine Optik eingesammelt. (C): Anregungs-Sammel-Modus. Die Probe wird lokal über die NSOM-Sonde angeregt. Die Photolumineszenz wird an der gleichen Stelle mit der gleichen Sonde gesammelt.

Ätzen von Singlemode-Glasfasern (Thorlabs SM-300, Coherent NUV-320-K1) mit Fluorwasserstoff (48%) bei Raumtemperatur hergestellt. Typische Dauern des Ätzprozesses lagen bei 35 min – 50 min. Es kamen zwei verschiedene Ätzmethoden zum Einsatz: Einerseits wurden die Fasern ohne ihre Polymer-Schutzhülle in der mit einer organischen Deckschicht (Isooctan) versehenen Flusssäure geätzt [67], andererseits wurde ein als “Tube-Etching” bekanntes Schema verwendet, bei welchem die Glasfasern in der Polymerhülle geätzt werden [68]. Das elektronenmikroskopische Bild einer typischen geätzten Faserspitze ist in Abb. 3.5(C) gezeigt. Der Apex hat Abmessungen von ~ 100 nm.

Prinzipiell sind verschiedene Betriebsmodi des NSOM möglich (Abb. 3.6(A-C)). Im *excitation*-Modus, gezeigt in Abb. 3.6(A), wird die Probe über die Nahfeldsonde angeregt. Die Detektion der optischen Signale erfolgt im Fernfeld. Bei dem in Abb. 3.6(B) gezeigten *collection*-Modus erfolgt die Anregung aus dem Fernfeld oder über bei der totalen internen Reflexion an der Probenoberfläche entstehende evaneszente Felder. Die aus der Anregung resultierenden optischen Signale werden mit der NSOM-Sonde detektiert. In Abb. 3.6(C) ist das Schema des sogenannten *excitation-collection*-Modus skizziert. Hier erfolgt sowohl die Anregung des Probensystems als auch die Detektion der von der Probe emittierten optischen Signale über die Sonde. Die Transmission der hier verwendeten unbedampften dielektrischen und aperturlosen Spitzen lag bei ~ 0.1 .

Als Nahfeld wird der Raumbereich bezeichnet, in welchem das elektrische Feld maßgeblich von evaneszenten Feldanteilen bestimmt wird. Die Entwicklung des elektrischen Feldes nach ebenen Wellen lautet, ohne den oszillatorischen Anteil ($\sim \exp(-i\omega t)$) zu beachten, in der Ebene $z = z_0 = \text{const.}$ mit $z \geq 0$ [69]:

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}_{\parallel}, z_0) = \int \mathbf{E}(\mathbf{k}_{\parallel}) \exp\{i\mathbf{k}_{\parallel}\mathbf{r}_{\parallel} + ik_z z_0\} d\mathbf{k}_{\parallel} \quad (3.8)$$

In der Summation bzw. Integration findet eine Zerlegung des Feldes in Anteile parallel zur Probenoberfläche ($\mathbf{r}_{\parallel} = (x, y)$, $\mathbf{k}_{\parallel} = (k_x, k_y)$) und in Anteile senkrecht zu Probenoberfläche (z , $k_z = \sqrt{k_0^2 - \mathbf{k}_{\parallel}^2}$, $k_0 = \omega/c$) statt. Für Variationen der Oberflächenstruktur der Probe auf großen Längenskalen, mit $k_0 \geq |\mathbf{k}_{\parallel}|$ ist der Term $\exp\{ik_z z_0\}$ ein Phasenfaktor. Im Gegensatz

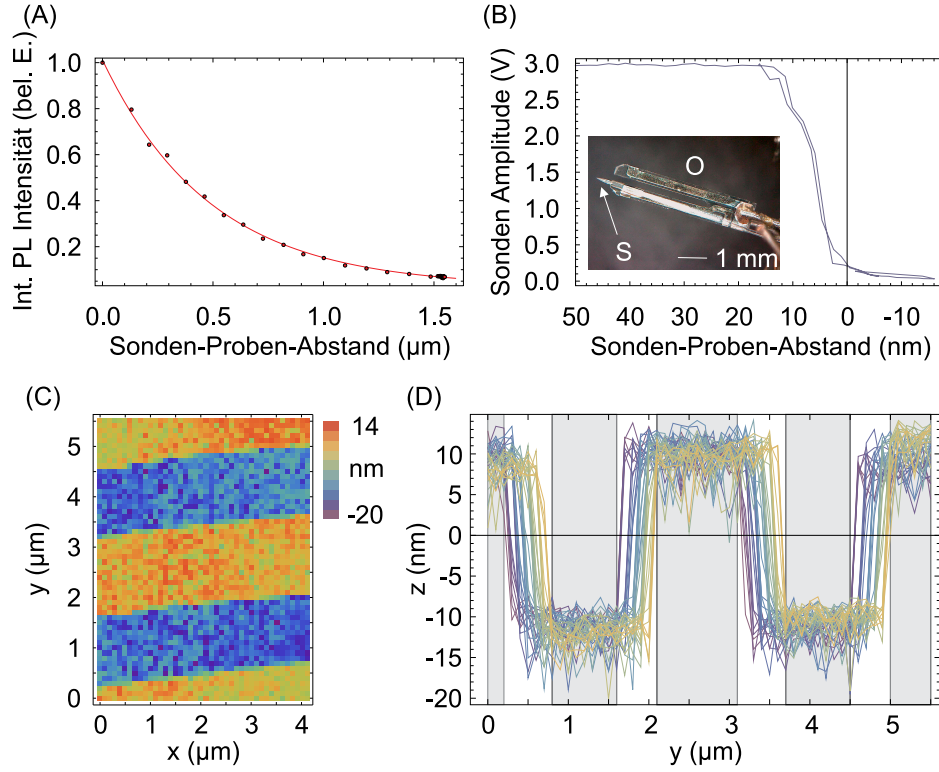


Abbildung 3.7: (A): Abstandsabhängigkeit des NSOM-Sondensignals in Abhängigkeit vom Proben-Sonden-Abstand. Die rote Kurve ist die Anpassung einer exponentiellen Funktion an die Daten. Die Dämpfungskonstante beträgt ~ 490 nm. (B): NSOM-Sondenamplitude gegen den Sonden-Proben-Abstand. Für kleiner werdende Proben-Sonden-Abstände nimmt die Sondenamplitude bis zu einem kritischen Punkt ab. Dieser wird als Kontaktpunkt definiert (Proben-Sonden-Abstands ~ 0 nm). Die Abstandsregelung zwischen Sonde und Probe erfolgte über dieses Signal. Lichtmikroskopisches Bild des Quarzoszillators (O) und der NSOM-Sonde (S). (C, D): Topographie-Auflösungstest des Aufbaus mit einer Teststruktur (NT-MDT TGZ1). Bei dem Topographiescan (C) wurde eine Linienkorrektur vorgenommen um Verkippungen der Probe relativ zur *constant shear force*-Rasterlinie der NSOM-Sonde der aus den Daten zu entfernen. (D): Topographische Profile der Rasterung. Das topographische Auflösungsvermögen des Aufbaus wurde in den grau hinterlegten Bereichen bestimmt und beträgt $z \sim 5$ nm.

dazu wird der Term für Variationen der Oberflächenstruktur der Probe auf kleinen Längenskalen bzw. $k_0 \leq |\mathbf{k}_{\parallel}|$ reell. Damit nimmt in diesem Fall die Amplitude des elektrischen Feldes in z-Richtung exponentiell ab. Die zugehörigen Komponenten des elektrischen Feldes in der Entwicklung sind in diesem Fall *evaneszent*.

In Abb. 3.7(A) ist die z-Abstandsabhängigkeit eines PL-Signals für eine in den Experimenten verwendete dielektrische Sonde gezeigt. Die Kurve lässt sich mit einer exponentiellen Funktion beschreiben. Der Proben-Sonden-Abstand, bei dem die auf das Maximum normierte Signalintensität auf $1/e$ abgesunken ist, beträgt ~ 490 nm. Die Regelung des Proben-Sonden-Abstandes im Nahfeld wurde über einen Scherkraft-Rückkopplungsmechanismus realisiert. Dabei wird die Amplitude eines getriebenen mechanischen Quarz-Resonators über einen Proportional-Integral-Differential-Regler (PID) ausgewertet. In Abb. 3.7(B) ist eine

lichtmikroskopische Aufnahme eines Oszillators mit einer aufgeklebten dielektrischen Spitze gezeigt. Bei Sonden-Proben-Abständen $\lesssim 20$ nm wird die Schwingung durch eine Proben-Sonden-Wechselwirkung gedämpft. Damit kann die Auslenkung des z-Piezos bzw. der Abstand zwischen der Probenoberfläche und der Nahfeldsonde über die Amplitude geregelt werden. In Abb. 3.7(B) ist die Amplitude der Resonatorschwingung gegen den Abstand zur Probenoberfläche aufgetragen. Eine vollständige Dämpfung der Amplitude entspricht dem direkten mechanischen Kontakt von Probe und Nahfeldsonde. Bei den NSOM-Messungen wurde der Sonden-Proben-Abstand über den PID-Regler auf Werte um ~ 15 nm geregelt. Das NSOM wurde im *constant shear force*-Modus betrieben, d.h. die Dämpfung der Amplitude durch die zwischen Probe und Sonde auftretenden Scherkräfte wurde konstant gehalten. Die Topographie von Proben kann mit dem Aufbau auf 5 nm genau bestimmt werden. Messungen an einer Teststruktur (NT-MDT TGZ1) ergaben hier die in Abb. 3.7 gezeigten Bilder. Die in Abb. 3.7(C) gezeigte Topographie wurde mit einer linearen Funktion korrigiert, um Verkippen der Probe aus den Daten zu entfernen. In Abb. 3.7(D) ist ein Profil der Topographie der Teststruktur gezeigt.

Die optische Auflösung der Apparatur im Nahfeld wurde aus einem PL-Linien-Scan über einen Quantengraben bestimmt (Dreifachquantengraben, Gesamtausdehnung 25 nm, vgl. Abb. 3.8(A)). Der Quantengraben hat eine im Vergleich zur optischen Auflösung kleine Ausdehnung, so dass die bei diesem Scan aufgenommenen Daten als eine Faltung der räumlichen Sammeleigenschaften bzw. -funktion der Nahfeldsonde mit der als δ -förmig angenommenen Quantengraben-PL-Quelle δ_{QW} interpretiert werden können, für die gilt:

$$f(x) \approx \int_{-\infty}^{\infty} f(x') \delta_{QW}(x - x') dx' \quad (3.9)$$

Die Nahfeldmessungen ergaben das in Abb. 3.8(B) gezeigte PL-Intensitätsprofil. Das Profil kann mit einer Gaußverteilung angepasst werden. Die Breite beträgt $\sigma_{NF} \sim 103$ nm. Die Intensitätsverteilung zweier gaussförmiger Quellen gleicher Amplitude im Abstand $2a$ ist $I(x) = I_0(\exp\{-(x-a)^2/2\sigma^2\} + \exp\{-(x+a)^2/2\sigma^2\})$. Nach Sparrow wird die optische Auflösung über die Suche nach allen a , für welche $\partial^2 I(x)/\partial x^2|_{x=0} = 0$ gilt, bestimmt [70, 71]. Im vorliegenden Fall entspricht dieser Wert genau σ_{NF} , womit hier die theoretische Auflösungsgrenze des Instrumentes liegt. Dieser Wert stimmt mit den über elektronenmikroskopische Aufnahmen abgeschätzten Abmessungen des Sonden-Apex von ~ 100 nm überein (vgl. Abb. 3.5(C)). Neben der Bestimmung der Auflösung im Nahfeld wurde eine Grenze für den Durchmesser des angeregten Gebietes auf der Probe bei einem Proben-Spitzen-Abstand von $15 \mu\text{m}$ ausgemessen. Dazu wurde mit der Nahfeldsonde Licht der Wellenlänge von 350 nm in ein frisch gespaltenes Faserende eingekoppelt und ein 2-dimensionaler Scan über das Faserende ausgeführt (Coherent NUV-320-K1, *excitation*-Modus). Die Detektion am anderen Ende der Faser erfolgte mit einer Avalanche-Photodiode (APD). Ein Schema dieser Messung ist in Abb. 3.8(C) gezeigt. Der Lichtleiter besitzt eine numerische Apertur von $NA = 0.12$ [72]. Für eine Stufenindexfaser mit einem Kernradius $r = 2.405\lambda_c/(2\pi NA)$ kann damit und mit der normierten Frequenz im Monomoden-Fall $2.405 > V = \frac{r}{\lambda} 2\pi NA$ (2.405 : Nullstelle der Besselfunktion $J_{0,1}$, $\lambda_c < 300$ nm: Cutoff-Wellenlänge [72]) der Modenfeldradius w abgeschätzt werden [73]:

$$w = r \left(0.65 + 1.619V^{-\frac{3}{2}} + 2.879V^{-6} \right) \quad (3.10)$$

Für die angegebenen Parameter und eine Wellenlänge von $\lambda = 350$ nm ergibt sich mit $V = 2.061$ ein Modenfeldradius von $w = 1.18 \mu\text{m}$. Über die Definitionsgleichung $\exp\{-2x^2/w^2\} = \exp\{-x^2/2\sigma_{MFR}^2\}$ ergibt sich $\sigma_{MFR} = 0.59 \mu\text{m}$ [73].

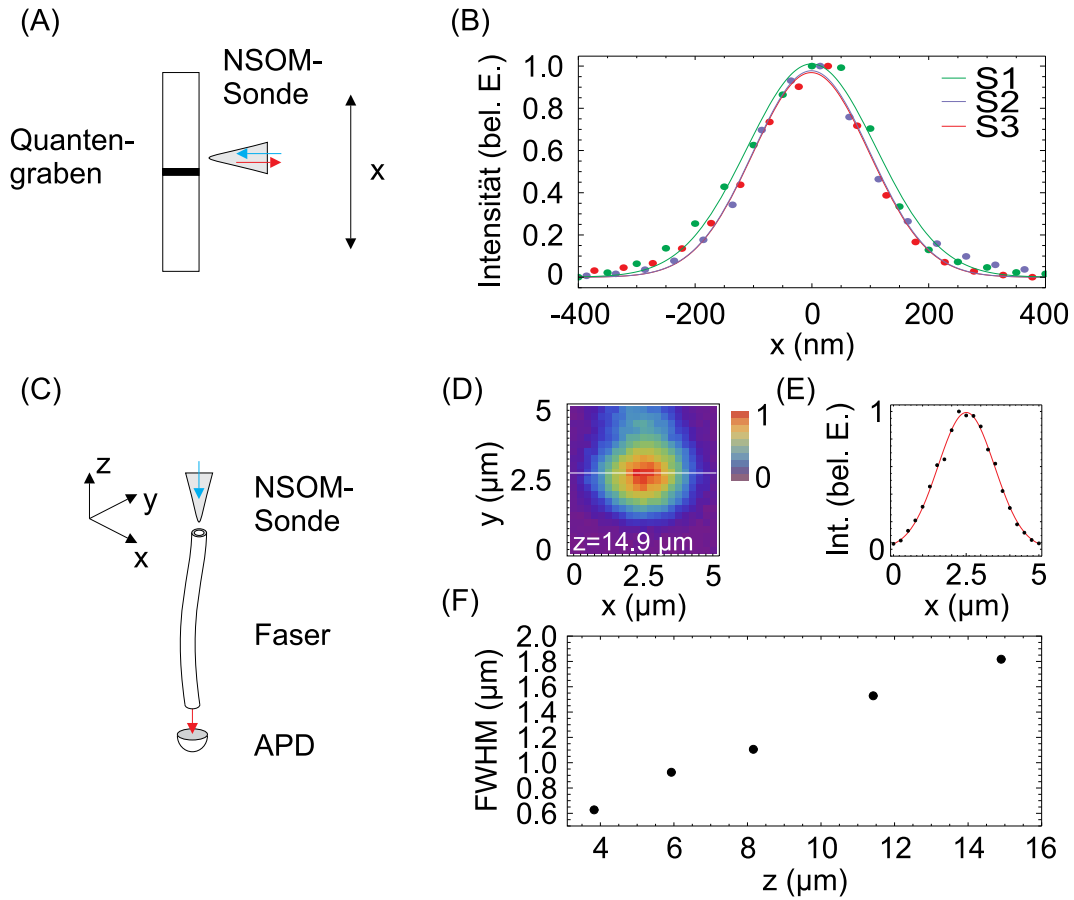


Abbildung 3.8: (A, B): Bestimmung der Auflösung des NSOM im Nahfeld. (A): Schema der Auflösungsbestimmung. Im Nahfeld wird im Excitation-Collection-Mode ein Linienscan über einen Quantengraben durchgeführt. (B): Aus dem Linienscan abgeleitete PL-Intensitätsprofile der Quantengrabenlumineszenz für drei verschiedene Sonden (S1, S2, S3). Die Auflösung beträgt nach Sparrow $\sim 100 \text{ nm}$. (C-F): Bestimmung der Größe des Gebietes der Anregung auf der Probenoberfläche für große Proben-Sonden-Abstände ($3.8 \mu\text{m}$ - $14.9 \mu\text{m}$). (C): Messprinzip. Mit der NSOM-Sonde wird für verschiedene Sonden-Faser Abstände x - y das Modenprofil der Faser abgerastert. Die Einkopplung in die Fasermode erfolgt mit der NSOM-Sonde, die Detektion am anderen Faserende mit einer APD. (D): Intensitätskarte für einen Sonden-Faser-Abstand von $z = 14.9 \mu\text{m}$ und daraus abgeleitetes an der markierten y -Position von (D) extrahiertes Intensitätsprofil (E). (F): FWHM der Rasterungen für verschiedene Sonden-Faser-Abstände. Für $z = 14.9 \mu\text{m}$ wurde ein FWHM-Wert des Anregungsprofils von $\geq 1.8 \mu\text{m}$ ermittelt.

3 Experimentelle Methoden

Bei der Faltung der gaussischen Mode mit der Breite σ_{MFR} und der gaussförmigen Sondenfunktion mit σ_S ergibt sich wieder ein gaussförmiges Profil mit einer Breite von $\sigma_F^2 = \sigma_{MFR}^2 + \sigma_S^2$. In Abb. 3.8(D) sind die Ergebnisse der Rasterung über das Faserende und der Fit an das Intensitätsprofil (Abb. 3.8(E)) für einen Sonden-Proben-Abstand von $z \sim 15 \mu\text{m}$ gezeigt. Die Analyse ergab $\sigma_S \sim 0.77 \mu\text{m}$, d.h. die FWHM-Ausdehnung der Anregungs- und Sammelfunktion der Nahfeldsonde beträgt hier wenigstens $1.8 \mu\text{m}$. Die Abstandsabhängigkeit des Fernfeld-FWHM-Wertes des Durchmessers der von der Faserspitze beleuchteten Fläche ist in Abb. 3.8(F) gezeigt.

Um Tieftemperaturmessungen durchführen zu können, wurden große Teile des NSOM in eine Vakuumkammer eingebaut. Dazu zählen der Kühlfinger des Cryostaten (Oxford), ein Objektiv zur Grobjustage der Position der NSOM-Sonde auf der Probe, die Nahfeldsonde sowie die zur Justage und Positionierung der Nahfeldsonde benötigten Aktuatoren (vgl. Abb. 3.9(A, B, C)). Die Drücke des zur thermischen Isolation benötigten Vakuums während des Betriebes bei tiefen Temperaturen lagen zwischen 10^{-7} mbar und 10^{-8} mbar. Um Vereisungen der Probe in der Kammer zu vermeiden, wurde außerdem eine bei ~ 77 K betriebene Kühlfalle in den Deckel der Kammer integriert. Die tiefsten bei der Verwendung von flüssigem Helium als Kühlmittel am Kühlfinger des Kryostaten (vgl. Abb. 3.9(B, C)) gemessenen Temperaturen (Oxford ITC4) lagen bei ~ 5 K.

Ein Schema der Standard-Konfiguration des NSOM ist in Abb. 3.9(A) gezeigt. Über den mit I_1 und I_2 gekennzeichneten Pfad wurde über einen dichroitischen Spiegel Anregungslicht (3.81 eV, Dauerstrich; ~ 3.5 eV Impulsbetrieb) in die NSOM-Sonde eingekoppelt sowie das PL-Signal ausgekoppelt (*excitation-collection*-Modus). Danach erfolgte entweder eine Weiterverarbeitung der Signale mit einer CCD-Kamera oder einer schnellen Lawinen-Photodiode (*avalanche-photo-diode*, APD). Zeitaufgelöste Messungen wurden mit der TCSPC-Technik realisiert.

Neben der eben vorgestellten Konfiguration wurde zur Untersuchung von Halbleiterlaserbauelementen (vgl. Kap. 6) eine weitere Konfiguration des Aufbaus verwendet, mit der es möglich ist, Photostrommessungen an den Bauelementen durchzuführen. Ein Schema dieser Modifikation des NSOM-Aufbaus ist in Abb. 3.9(D) gezeigt. Licht mit den Anregungsenergien von 3.81 eV und 2.95 eV (I_1 , I_2) wurde moduliert (elektronisch, Zerhacker (C)) und über die NSOM-Sonde auf die Probe geführt. An dem kontaktierten Bauelement wurde mit einem Lock-In-Verstärker (LI) der durch die Anregung induzierte Photostrom gemessen. Die Photolumineszenz der Bauelemente wurde über einen dichroitischen Spiegel ausgekoppelt und über einen Filter (F, Blocken von Licht der Anregung) in ein Spektrometer (S) geleitet und mit einer CCD-Kamera aufgenommen und weiterverarbeitet. Die Messungen an den Halbleiterlaserbauelementen wurden bei Raumtemperatur durchgeführt.

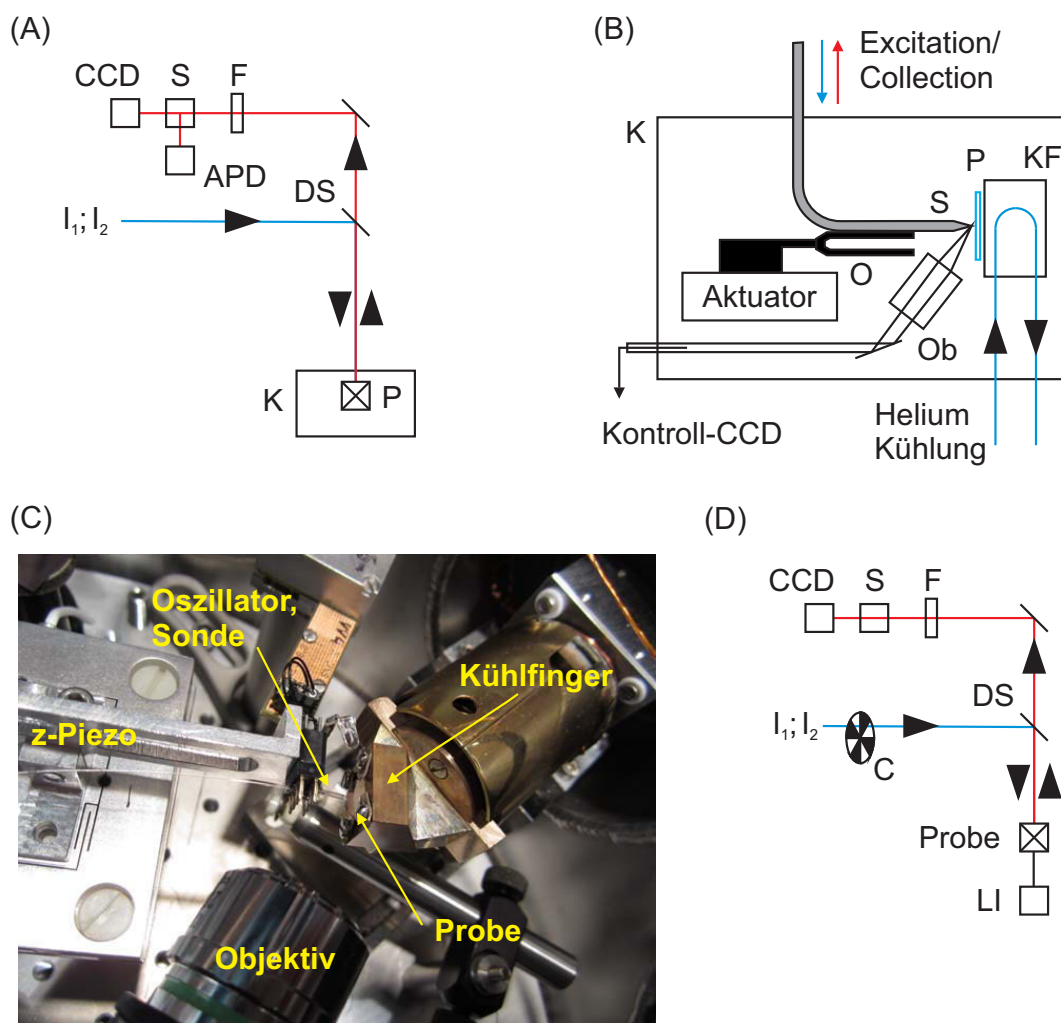


Abbildung 3.9: (A): Standard-Konfiguration des Tieftemperatur NSOM. I_1, I_2 : Anregungspfad (3.81 eV Dauerstrich, ~ 3.5 eV Pulsbetrieb), DS: Dichroitischer Spiegel, K: Kryostat/Vakuummutter (vgl. Schema (B)), P: Probe, F: Filter, S: Spektrometer, APD: *avalanche*-Photodiode, CCD: CCD-Kamera. (B): In der Vakuummutter (K) befindliche Teile des NSOM: S: Nahfeldsonde, O: Oszillator, Aktuator und z-Piezo zur Positionierung von S, P: Probe, KF: Kühlfinger (Helium Durchflusskryostat), Ob: Objektiv (Kontrolle und Vorpositionierung der NSOM-Sonde mit einer CCD). (C): Photo der in (B) gezeigten in der Vakuummutter befindlichen Komponenten des NSOM. (D): Photostrom-Konfiguration des NSOM. I_1, I_2 : Anregungspfad (3.81 eV, 2.95 eV Dauerstrich-Betrieb), C: Chopper/ Modulation, DS: Dichroitischer Spiegel, LI: Lock-In-Verstärker, F: Filter, S: Spektrometer, CCD: CCD-Kamera.

4 Diarylethen (DTE)

4.1 Photochrome Eigenschaften des DTE

Photochrome Substanzen vollziehen eine lichtinduzierte Transformation ihrer elektronischen oder strukturellen Eigenschaften. Diese Transformation umfasst bei organischen molekularen Systemen eine Änderung der elektronischen Konfiguration der jeweiligen Substanz, mit welcher eine Änderung der optischen Eigenschaften verknüpft ist. Ein wichtiger photochromer Prozess in der Natur ist die photoinduzierte cis-trans-Isomerisation eines als Retinal bezeichneten Carotinoids, welches als funktionale Einheit im Protein Rhodopsin vorliegt [74]. Die Photo-Isomerisation des Retinals ist der Startpunkt der Verarbeitung visueller Reize im menschlichen Organismus [74–76]. Neben dem Vorkommen in biologischen Systemen sind eine Vielzahl von Anwendungen in der Technik möglich. Dazu zählen photo-schaltbare Morphologien von Oberflächen, Photoaktuatoren sowie Systeme zur optischen Informationsverarbeitung oder -speicherung [77–80].

Zu den bekanntesten photochromen Systemen gehören die Spiropyrane, Spirooxazine, Fulgide und Diarylethene. Die im Rahmen dieser Arbeit untersuchte photochrome Substanz gehört zur Klasse der Diarylethene (DTE). Abb. 4.1 zeigt Schemata verschiedener DTE-Derivate [10]. Diarylethene bilden eine Klasse von π -konjugierten Molekülsystemen, welche in zwei verschiedenen räumlichen strukturellen Erscheinungsformen auftreten: Einem Diaryl-Alken (offene Form, o-Form) und einem Polyen (geschlossene Form, c-Form) [81]. Die beiden Isomere sind über Photoreaktionen reversibel ineinander überführbar. Die Strukturen in den Abbildungen 4.1(A) und (B) zeigen geschlossene DTE-Isomere. Die in den Abbildungen 4.1(C) und (D) gezeigten Strukturen sind offene Isomere. Abbildungen (A-C) zeigen symmetrische Strukturen. Hier sind an beiden Thienylringen die gleichen chemischen Gruppen zu finden. Abbildung 4.1(D) zeigt ein asymmetrisches DTE-Derivat mit verschiedenen molekularen Endgruppen an den Thienylringen. In der offenen Modifikation existieren zwei stereochemische Konformere, von denen nur eines den Übergang in die geschlossene isomere Form vollziehen kann. Es existieren eine parallele und eine antiparallele Form (vgl. Abb.4.2) [82]. Bei der parallelen Form sind die Methylgruppen auf der gleichen Seite der durch die Perfluorozyklopenten-Gruppe aufgespannten Ebene angeordnet. Im antiparallelen Konformer liegt eine der Gruppen oberhalb, die andere unterhalb dieser Ebene. Nur für die antiparallele Form ist die Ringschlussreaktion möglich. Dieser Zusammenhang kann über die zentrale photoaktive Hexatrien-Einheit mit den Woodward-Hoffmann-Regeln begründet werden [55, 81, 83]. Die photoaktive funktionelle Gruppe in den Diarylethenen ist in der offenen Geometrie ein Hexatrien, welches bei der Ringschlussreaktion in ein Zyklohexadien konvertiert wird. In Abb. 4.3 ist ein Schema der perizyklischen Reaktion des Hexatriens dargestellt. Für die Hexatrien-Komponente können nach den Woodward-Hoffmann-Regeln Reaktionen mit einer gleichläufigen Rotation um die Bindungen der die Struktur terminierenden Kohlenstoffatome nur über den angeregten Zustand erfolgen. Im Gegensatz dazu können Reaktionen mit gegenläufigen Rotationen nur thermisch aktiviert werden. Für ein $4n+2$ π -Elektronensystem sind nach den Woodward-Hoffmann-Regeln im höchsten besetzten molekularen Orbital (*highest occupied molecular orbital*, HOMO) nur gegenläufige sterische

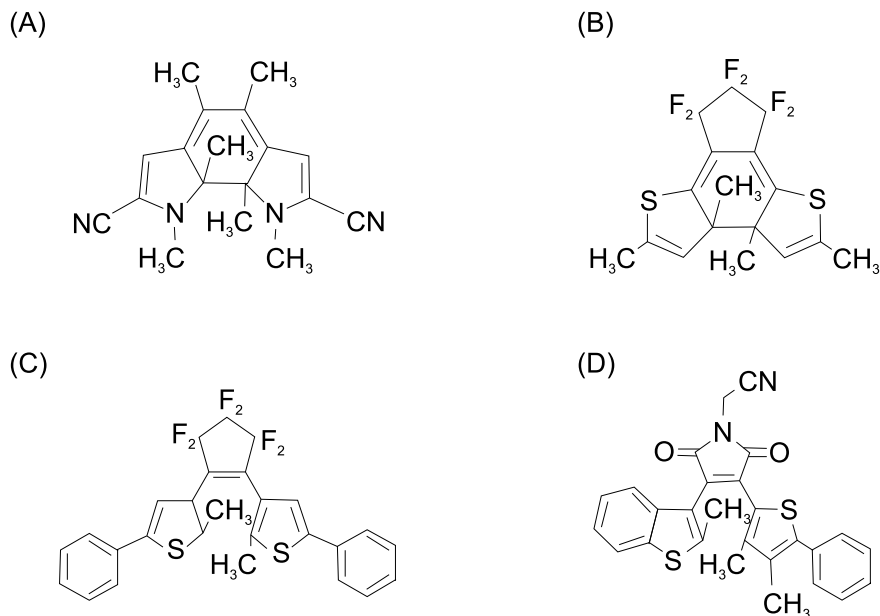


Abbildung 4.1: Schemata der molekularen Strukturen verschiedener symmetrischer (A-C) und eines asymmetrischen (D) Diarylethens. (A,B) zeigen geschlossene Isomere, (C,D) zeigen offene Isomere. Abbildung nach [10].

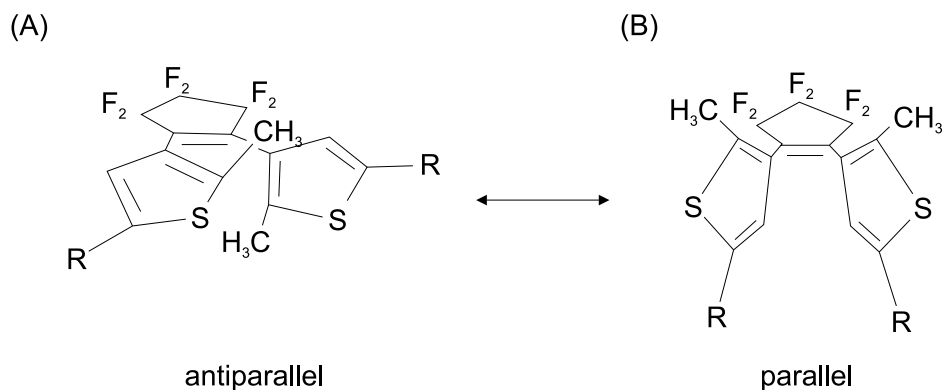


Abbildung 4.2: (A): Antiparalleles o-DTE-Konformer. Die Methylgruppe eines Thienylringes befindet sich oberhalb, die Methylgruppe des zweiten Thienylringes befindet sich unterhalb der durch die Perfluorozyklopenten-Gruppe definierten Ebene. (B): Paralleles o-DTE Konformer. Die Methylgruppen der Thienylringe befinden sich auf der gleichen Seite der durch die Perfluorozyklopenten-Einheit definierten Ebene. Abbildung nach [82].

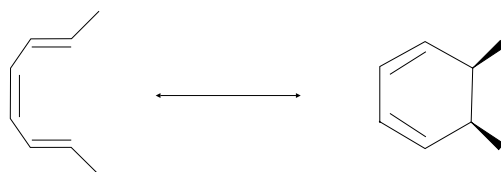


Abbildung 4.3: Schema der perizyklischen Reaktion des Hexatriens.

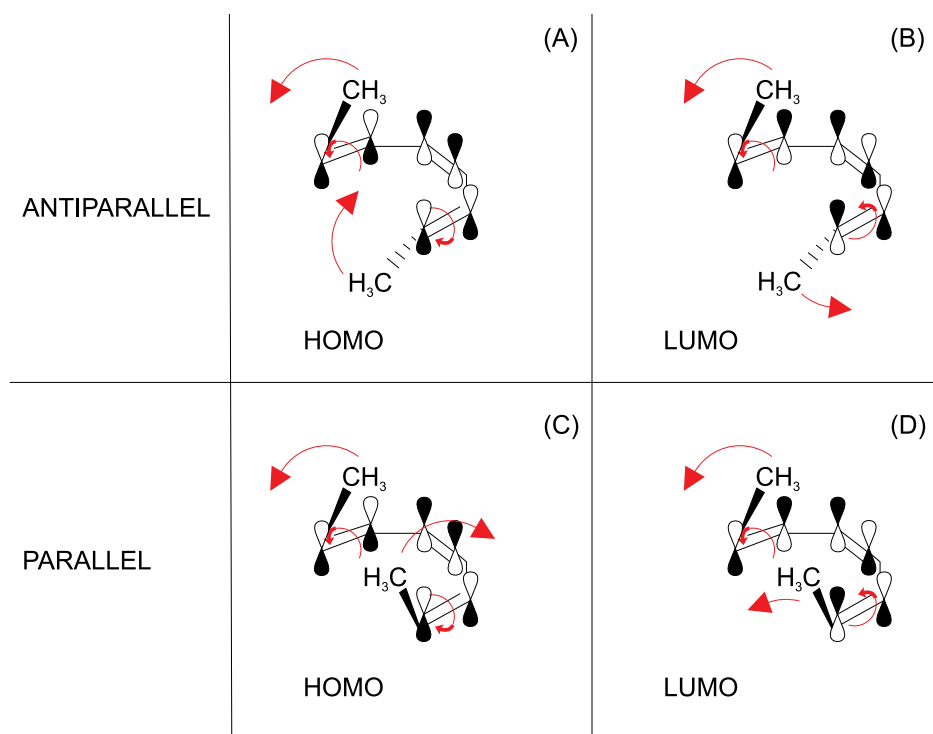


Abbildung 4.4: (A, B): HOMO und LUMO der zentralen Hexatrien-Einheit des antiparallelen o-DTE Konformers. Die Methyl-Endgruppen sind auf verschiedenen Seiten der durch die C-Atome des Hexatriens definierten Ebene situiert. Die Ringschlussreaktion kann nur über den angeregten Zustand erfolgen. (C, D): HOMO und LUMO der zentralen Hexatrien-Einheit parallelen o-DTE Konformers. Die Methyl-Endgruppen sind auf der gleichen Seite der durch die C-Atome des Hexatriens definierten Ebene situiert. Durch die hohe Potentialbarriere zwischen dem Grundzustand des o-DTE und dem Grundzustand des c-DTE kann der Ringschluss nicht vom HOMO aus erfolgen (s. Text). Im LUMO ist der Ringschluss sterisch nicht möglich. Die Pfeile zeigen die nach den Woodward-Hoffmann-Regeln in den Grenzorbitalen möglichen Kon- und Disrotationen an der molekularen Endgruppen an. Abbildung nach [81].

Rotationen an den Endatomen erlaubt (vgl. Kap. 2) [55]. Im antiparallelen Konformer führt das zu einer sterischen Hinderung der Ringschlussreaktion im HOMO durch die Methylgruppen (Abb. 4.4(A)). Im tiefsten unbesetzten molekularen Orbital (*lowest unoccupied molecular orbital*, LUMO) dagegen sind gleichläufige Rotationen der Endgruppen erlaubt, was die Methylgruppen im antiparallelen Konformer aus der Bindungslinie dreht (Abb. 4.4(B)) [55, 81]. Im parallelen Konformer ergibt sich für die Rotationen im HOMO und LUMO ein ähnliches Bild. Allerdings kommt es hier im angeregten Molekülzustand (gleichläufige Rotation der Endatome) zu einer sterischen Hinderung der Ringschlussreaktion (Abb. 4.4(C,D)). Durch die Verbindung der Eduktzustände und Produktzustände über Korrelationsdiagramme der Molekülorbitalsymmetrie (vgl. Kap. 2) gelten die gleichen Symmetrieregeln für die Ringöffnungsreaktion.

Die isomeren Formen des DTE besitzen verschiedene geometrische Strukturen. Daraus ergeben sich auch verschiedene Geometrien der molekularen Grenzorbitale (HOMO/ LUMO) und damit verschiedene optischen Eigenschaften (vgl. Kap. 4.2). Studien an verschiedensten Diarylethenen haben eine hohe Stabilität gegen thermisch induzierte Isomerisationen erge-

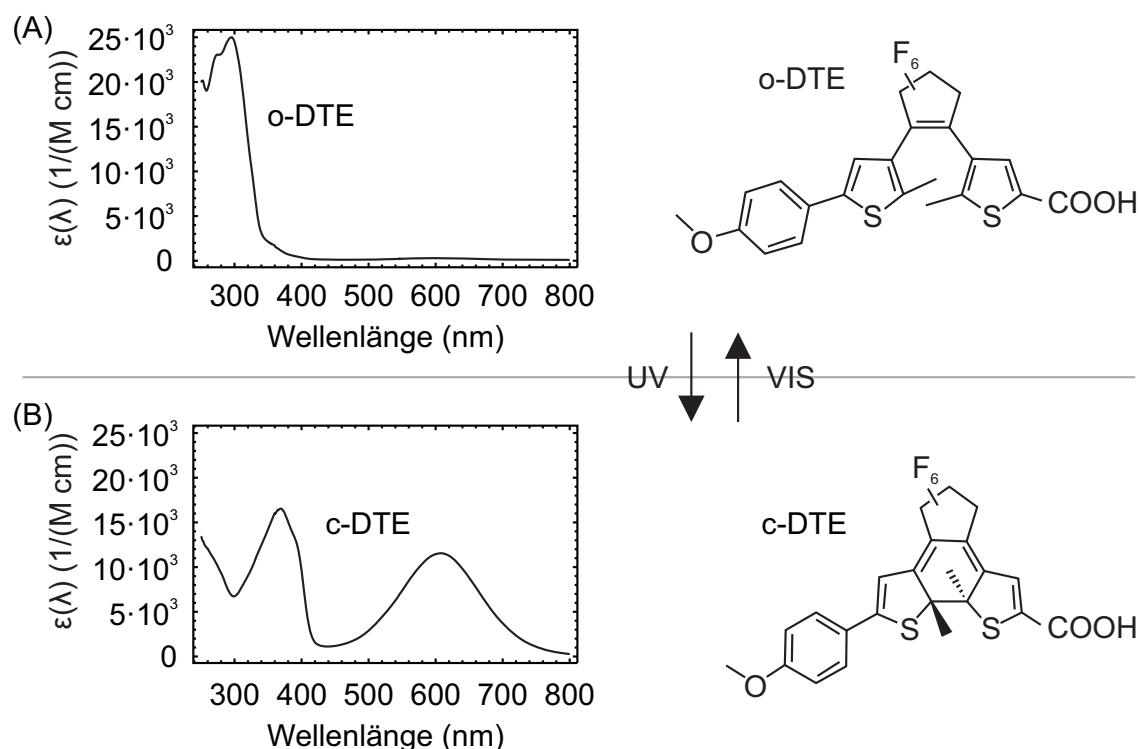


Abbildung 4.5: (A): Molarer Extinktionskoeffizient einer o-DTE Lösung und Schema des o-DTE-Isomers. (B): Molarer Extinktionskoeffizient einer c-DTE Lösung und Schema des c-DTE-Isomers. Die Isomere können durch eine Photoreaktion ineinander überführt werden.

ben [10, 84]. In einer Arbeit von Nakamura und Irie wurden Rechnungen für verschiedene DTE-Derivate durchgeführt, in welchen eine hohe Potentialbarriere zwischen den Grundzuständen der Edukte und Produkte der Photoisomerisation gefunden wurde (27.0 kcal/mol (1.17 eV), 41.8 kcal/mol, (1.81 eV)) [83]. Damit kann für viele DTE-Derivate ein thermischer Ringschluss bei Temperaturen im Bereich der Raumtemperatur ausgeschlossen und deren thermische Stabilität erklärt werden ($k_b T \approx 23 \text{ meV}$).

Weiterhin wurde für viele DTE-Derivate eine zerstörungsfreie Isomerisation für eine Vielzahl von Schaltzyklen beobachtet- an bestimmten Derivaten $> 10^4$ Schaltzyklen ohne Veränderungen im Schaltverhalten [10] Diese Eigenschaften machen DTE zu einem vielversprechenden Kandidaten für technologische Anwendungen.

4.2 Geschlossene und offene Form des DTE (c- und o-DTE)

In Abb. 4.5 sind die Absorptionsspektren der in dieser Arbeit untersuchten DTE-Isomere und deren molekularen Strukturen gezeigt (1-(2,5-Dimethyl-3-Thienyl)-2-[2-Carboxyl-5-(4-Methoxyphenyl)-3-Thienyl]- Perfluorzyklopenten, im Folgenden DTE). Abb. 4.5(A) zeigt das Absorptionsspektrum des offenen DTE-Isomers (o-DTE in CHCl_3). Die o-DTE Lösung zeigt sich klar und farblos. In Abb. 4.5(B) ist das Absorptionsspektrum der Lösung des geschlossenen DTE-Isomers gezeigt (c-DTE in CHCl_3). Im Gegensatz zur o-DTE Lösung liegt hier eine kräftige blaue Färbung der c-DTE Lösung vor. Eine Bestrahlung des o-DTE mit UV-Licht ($\sim 300 \text{ nm}$) führt zu einer Ringschluss-Reaktion, bei welcher das geschlossene DTE-

Isomer entsteht. Die Ringöffnungsreaktion wird durch eine Bestrahlung mit VIS-Photonen (~ 600 nm) induziert.

Das DTE verfügt über an die Thienyl-Einheiten angeschlossene Modifikationen. An der einen Thiophen- bzw. Thienylgruppe findet sich eine Methoxyphenyl-Gruppe. Die andere Thienylgruppe wurde mit einer Carboxyl-Ankergruppe modifiziert, über welche eine Funktionalisierung verschiedener Halbleiteroberflächen wie z.B. Siliziumdioxid oder Zinkoxid realisiert werden kann.

Die Synthese des DTE erfolgte an der Technischen Universität Berlin.¹ Einzelheiten zur Darstellung können in Ref. [85, 86] nachvollzogen werden. Nach der Synthese wurde das DTE unter einer Argon- bzw. Stickstoffatmosphäre mit einem Sauerstoffanteil von weniger als 3% gelagert bzw. in Lösung überführt. Alle hier angeführten und beschriebenen Experimente wurden an DTE-Lösungen durchgeführt. Als Lösungsmittel kamen Chloroform (CHCl_3 , Sigma-Aldrich, Produkt-Nummer 154733) sowie Tetrachlormethan (CCl_4 , Merck, spektroskopisch rein) zum Einsatz. Vor der Verwendung der Lösungsmittel wurden diese mit Stickstoff durchströmt, um eventuell enthaltenen Sauerstoff zu entfernen und so eine potentielle Ursache für eine Degradation der Moleküle auszuschließen.

¹M. Zastrow, K. Schiebler, AG K. Rück-Braun, Institut für Chemie, Technische Universität Berlin

4.3 Ergebnisse

Das Ziel der Untersuchungen ist eine Charakterisierung des prototypischen Diarylethen Derivats (DTE) mit Methoden der optischen Spektroskopie. Dazu zählen Analysen der Absorptions- und Fluoreszenzeigenschaften des geschlossenen sowie des offenen Isomers und eine Analyse des Schaltverhaltens des DTE mit stationären und transienten spektroskopischen Methoden. Im Hinblick auf eine spätere Verwendung der DTE Spezies als Grundlage einer Funktionalisierung von Oberflächen mit hohen Packungsdichten wird außerdem untersucht, wie sich hohe Konzentrationen des DTE auf dessen Schaltverhalten auswirken. Die Untersuchung des Schaltverhaltens bei hohen Konzentrationen ist notwendig, da es bei geringen Abständen der Moleküle zu intermolekularen Energietransferprozessen und damit einer Beeinflussung des Schaltverhaltens kommen kann. Bei diesen Untersuchungen wurden die Carboxylgruppen des DTE ausgenutzt. Einerseits können sich zwei der Gruppen über Wasserstoffbrücken verbinden und damit eine Dimerisation der Moleküle verursachen. Andererseits kann der Status der Wasserstoffverbrückung direkt über Anteile des Schwingungsspektrums der Carboxylgruppen mitverfolgt werden. Hierbei bieten sich die charakteristischen Resonanzen der OH- sowie CO-Gruppen der Carboxylgruppen an. Die geschlossene Form vieler DTE-Derivate zeigt keine oder eine sehr schwach ausgeprägte Fluoreszenz [10, 87, 88]. Der einzige Zugang zu Informationen zur ultraschnellen Dynamik liegt bei den nichtfluoreszenten Derivaten in der Verwendung transientser Absorptionsmethoden. In Experimenten im Rahmen der vorliegenden Arbeit konnte erstmals eine Fluoreszenz des c-DTE-Isomers gefunden werden. Damit bietet sich für das hier verwendete Derivat die Möglichkeit, die Ringöffnungsreaktion genauer zu untersuchen.

Die Konzentrationen der Lösungen lagen in den Experimenten zwischen $2.4 \cdot 10^{-6}$ M und $6.5 \cdot 10^{-2}$ M. Die bei den jeweiligen Experimenten verwendeten genauen Konzentrationen der molekularen Lösungen sind an den betreffenden Stellen angegeben. Das untersuchte DTE ist in seinen jeweiligen Grundzuständen stabil bei Temperaturen um die Raumtemperatur, so dass die stationären Spektren keiner Veränderung durch eine thermisch induzierte Isomerisation unterworfen sind. Das hier untersuchte DTE zeigt in der c-Form eine fundamentale Absorption bei einer Wellenlänge um 600 nm (Abb. 4.5, 4.6). Eine Anregung des c-Isomers mit Wellenlängen um die fundamentale Absorption induziert den c-o-Isomerisationsprozess. o-DTE Proben wurden durch eine Bestrahlung der jeweiligen Lösungen mit dem Licht einer Hochleistungs-LED bei einer Wellenlänge von 625 nm oder der 633 nm Linie eines HeNe-Lasers hergestellt. Proben, die als Ausgangsmaterial c-DTE enthielten, wurden durch eine Bestrahlung mit der 325 nm-Linie eines HeCd-Lasers erzeugt.

Ein photostationärer Zustand ($[C]/([C] + [O]) = [C]/[DTE]$) bei 300 nm wurde über Reversed-Phase High-Pressure-Liquid-Chromatography (RP-HPLC) analysiert und ergab ein o/c-Verhältnis von 1 : 99.² Hierbei bezeichnen $[C]$ und $[O]$ die Konzentrationen des c- bzw. o-DTE Isomers und $[DTE] = [C] + [O]$ die Gesamtkonzentration der molekularen Lösung. Nach der jeweiligen Umwandlung wurden die UV-VIS-Spektren aufgenommen. Damit sollte die Vollständigkeit der Isomerisation überprüft sowie eine mögliche Formation von Nebenprodukten der Photoreaktion ausgeschlossen werden.

²pers. Kommunikation M. Zastrow, AG K. Rück-Braun, Institut für Chemie, Technische Universität Berlin

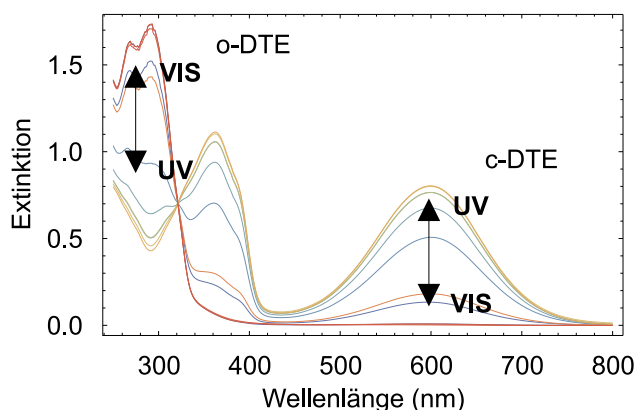


Abbildung 4.6: Absorptionsspektren einer $80\ \mu\text{M}$ DTE Lösung (DTE-CHCl_3). DTE-Lösung. Rot: o-DTE; Gelb: c-DTE ($\text{PSS} \geq 99\%$). Die mit dünnen Linien dargestellten Spektren zeigen Absorptionsspektren während des durch Licht der Wellenlängen $325\ \text{nm}$ bzw. $632\ \text{nm}$ induzierten Schaltprozesses. Bei $325\ \text{nm}$ findet sich ein isosbestischer Punkt: Die Absorption der molekularen Lösung ist hier unabhängig von den Einzelkonzentrationen c- und o-Isomere $[C]$ und $[O]$.

4.3.1 Elektronische Spektren

4.3.1.1 Absorptionsspektroskopie

Abb. 4.6 zeigt UV-VIS-Absorptionsspektren einer DTE-Lösung (in CHCl_3) für verschiedene Mischungsverhältnisse von o-DTE und c-DTE bei einer konstanten Gesamtkonzentration von $[DTE] = [C] + [O] = 80\ \mu\text{M}$. Die Mischungsverhältnisse sind die intermediären Konzentrationsverhältnisse bzw. die verschiedenen photostationären Zustände der Lösung während der Bestrahlung mit Licht der Wellenlänge von $325\ \text{nm}$ bzw. $632\ \text{nm}$. In den UV-VIS-Spektren des o-DTE (rote Kurve, Abb. 4.6) wächst die Absorption zu kurzen Wellenlängen $\leq 400\ \text{nm}$ hin an. Das Spektrum zeigt eine vibronische Struktur. Es lässt sich eine hochenergetische Absorptionsbande mit einem Maximum bei einer Wellenlänge von $\sim 280\ \text{nm}$ ausmachen. Das Maximum der niederenergetischen Absorptionsbande liegt bei $\sim 300\ \text{nm}$. Das Absorptionsspektrum des c-DTE Isomers zeigt eine breite fundamentale Absorptionsbande bei einer Wellenlänge von $\sim 600\ \text{nm}$. Weitere höherenergetische Zustände der c-Form findet man bei Wellenlängen von $400\ \text{nm}$ und $380\ \text{nm}$. In den Absorptionsspektren kann klar ein isosbestischer Punkt bei $325\ \text{nm}$ ausgemacht werden. An diesem Punkt ist die Absorption unabhängig von verschiedenen Mischungsverhältnissen der o- und c-DTE Isomere mit $[O] + [C] = [DTE]$.

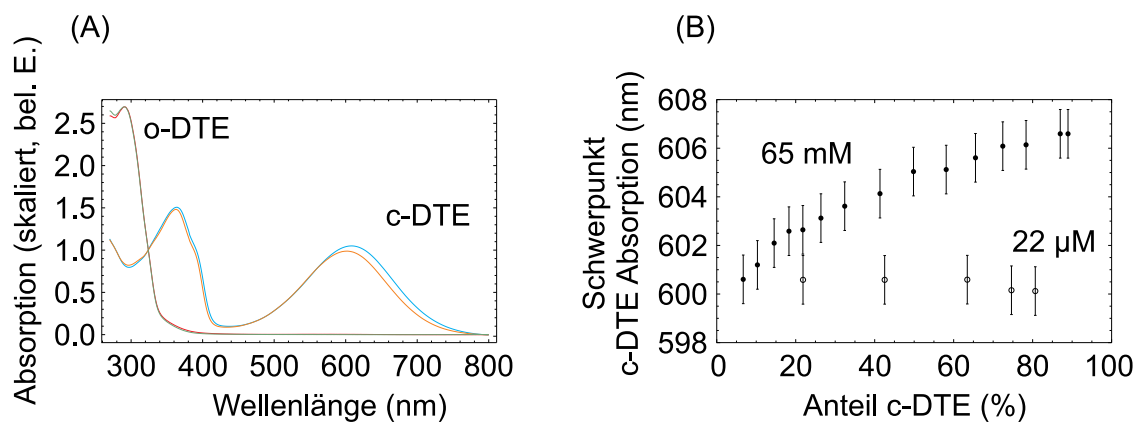


Abbildung 4.7: (A): Absorptionsspektren von o-DTE (rot) und c-DTE (orange) für niedrige ($26 \mu\text{M}$) Konzentrationen. Die Spektren für hohe Konzentrationen (40 mM) tragen grüne (o-DTE) und blaue Farbcodierungen (c-DTE). (B): Position des Maximums der c-DTE Absorptionsbande bei 600 nm gegen den Anteil des c-DTE Anteils in der Lösung für niedrige ($26 \mu\text{M}$) und hohe Konzentrationen (65 mM).

In Abb. 4.7(A) sind Absorptionsspektren der o- und c-Form für niedrige und hohe Konzentrationen gezeigt (26 μ M, 40 mM). Die Spektren wurden auf den Wert der Absorption am isosbestischen Punkt skaliert. Die Absorptionsbanden der o-Form zeigen keine Veränderungen in Form und spektraler Lage. Die bei 600 nm zentrierte Absorptionsbande zeigt für die hoch konzentrierte Lösung eine Verschiebung von ~ 5 nm, welche mit einer leichten Verbreiterung der Bande verbunden ist. Die höherenergetischen Linien der hochkonzentrierten Lösung zeigen eine kleinere Rotverschiebung. Hier beträgt die spektrale Verschiebung ca. 2 nm. In Abb. 4.7(B) ist die spektrale Position des Maximums der Absorptionsbande bei 600 nm für unterschiedliche Anteile von geschlossenen Isomeren in jeweils einer hoch- und einer niedrigkonzentrierten molekularen o/c-DTE Lösung dargestellt. Die Schwerpunktkoordinaten längs der Wellenlängenachse der Kurven wurden bestimmt über:

$$S_\lambda = \frac{\int_{\lambda_0}^{\lambda_1} \int_0^{A(\lambda)} d\lambda dy}{\int_{\lambda_0}^{\lambda_1} A(\lambda) d\lambda} \quad (4.1)$$

Dabei bezeichnet λ die Wellenlänge und $A(\lambda)$ die Absorption bei der Wellenlänge λ . Für steigende c-DTE Anteile in der Lösung ist ein nahezu konstanter Verlauf der spektralen Lage der um 600 nm lokalisierten Absorptionsbande zu erkennen. Im Gegensatz dazu nimmt die Wellenlänge des Schwerpunktes der Absorption bei 600 nm bei der hochkonzentrierten Lösung mit steigendem c-DTE Anteil in der Lösung zu. Die Anteile an c-DTE in den betreffenden Lösungen wurden über die photostationären Zustände nach $PSS = \frac{\varepsilon_{mon}(600 \text{ nm})}{\varepsilon_{mon}(325 \text{ nm})} \cdot \frac{A(325 \text{ nm})}{A(600 \text{ nm})}$ abgeschätzt. Mit $A(\lambda)|_{\lambda=325 \text{ nm}/600 \text{ nm}}$ sind die gemessenen Absorptionen in OD bei den jeweiligen Wellenlängen bezeichnet. $\varepsilon_{mon}(\lambda)$ steht für die molaren Extinktionskoeffizienten des DTE-Monomers bei der Wellenlänge λ . Bei hohen Konzentrationen kann eine Dimerisation über die Carboxyl-Gruppen der DTE Moleküle nicht ausgeschlossen werden. Die genauen molaren Extinktionskoeffizienten der wasserstoffverbrückten Dimere sind nicht bekannt und es wurden die Extinktionskoeffizienten der Monomere verwendet– der Fehler in der Absorption und damit im PSS wurde hier auf 5% geschätzt.

4.3.1.2 Aktinometrie

Die Aktinometrie erlaubt es, den Verlauf einer chemischen Reaktion zu verfolgen und die Reaktionsparameter der betreffenden Reaktion zu ermitteln. Der Aufbau des Experiments ist in Kap. 3.1 beschrieben. Die Konzentrationen der Lösungen für die in diesem Kapitel besprochenen Messungen lagen, wenn nicht anders angegeben, um 25 μ M.

Um den Verlauf der Photoisomerisationen des DTE zu verfolgen, wurden Messungen der Transmission der DTE-Lösungen vorgenommen. Die Messung der Transmission erfolgte in allen Fällen bei einer Wellenlänge von 635 nm (APCD-635-02-C2), nahe des Maximums der fundamentalen c-DTE Absorptionsbande. Durch die klar verschiedenen Absorptionsspektren der DTE-Isomere im Wellenlängenbereich der niederenergetischen Absorption des c-DTE bei 600 nm kann die Umwandlung von einem in das andere Isomer über die Änderung der Transmission der Lösung auf der Absorptionsbande des c-DTE-Isomers bei 600 nm verfolgt werden. Aus den Transmissionsdaten können nach $I/I_0 = 10^{-\varepsilon_{c-DTE}[C]d}$ bei Kenntnis der Gesamtkonzentration der Lösung $[DTE] = [O] + [C]$ auch Aussagen über die o-DTE Konzentration $[O]$ getroffen werden. Hierbei bezeichnet I die gemessene Intensität des Abtaststrahls nach der Probe, I_0 die Intensität des Teststrahls vor der Probe, ε_{c-DTE} den Extinktionskoeffizienten des c-DTE bei der Wellenlänge des Teststrahls λ_t und d den optischen Pfad. Damit können sowohl die Isomerisationsreaktion von o-DTE in c-DTE als auch die Rückreaktion mit der gleichen Sonde– der Fundamentalabsorption des c-DTE– beobachtet werden. Außerdem

wurde die Bildung eines Nebenproduktes i-DTE beobachtet.

In Abb. 4.8(A) sind die möglichen bei der Isomerisation auftretenden Reaktionen in einem Schema dargestellt. Im Speziellen wurden die jeweiligen Konversionseffizienzen der Photoreaktionen η bestimmt. Das genaue Reaktionsschema in das photoinaktive Nebenprodukt (i-DTE) bleibt unklar. Es gibt jedoch Indizien für eine Reaktionskaskade der Form $O \rightarrow C \rightarrow I$ (vgl. Kap. 4.3.4). Die genaue molekulare Struktur des i-DTE ist unbekannt. Allerdings weist die Struktur des Eduktes der Nebenproduktformation in einer Arbeit von Irie eine große Ähnlichkeit zu dem im Rahmen dieser Arbeit untersuchten DTE-Derivat auf, woraus eine Ähnlichkeit der Struktur des Nebenproduktes gefolgert wurde [89]. Bei einer Bestrahlung des o-Isomers im UV (HeCd-Linie, 325 nm, $F = 2.49 \cdot 10^{14} \frac{1}{\text{s cm}^2}$) ergibt sich die in Abb. 4.8(B) dargestellte Kinetik. Die rote Kurve zeigt die Anpassung eines Modells der Intensität des Abtaststrahls auf der Basis eines einstufigen Reaktionsmodells an die Daten. Aus dieser Anpassung wurden die Konversionseffizienzen der Photoreaktion abgeleitet (vgl. Kap. 4.3.4). Die Schalteffizienz der o-c-Isomerisation beträgt $\eta_{o \rightarrow c} = 0.36 \pm 0.06$. Eine Umwandlung des c-Isomers in das o-Isomer fand durch eine Bestrahlung der c-DTE-Lösung mit Licht der Wellenlänge von 625 nm statt (Power-LED, $F = 1.14 \cdot 10^{16} \frac{1}{\text{s cm}^2}$). Die Kinetik dieser Photoisomerisation ist in Abb. 4.8(C) gezeigt. Man erkennt eine Zunahme der Transmission des Abtaststrahls. Diese liegt in der durch die Photoreaktion verursachten Abnahme der Teilkonzentration des c-DTE $[C]$ begründet. Der rote Graph ist die Anpassung eines kinetischen Modells der Intensität des Abtaststrahls an die Daten (vgl. Kap. 3.1.1.1). Die damit abgeleitete Konversionseffizienz der c-o-Konversion beträgt $\eta_{c \rightarrow o} = (2.8 \pm 0.1) \cdot 10^{-3}$. Eine Langzeitbestrahlung des DTE (~ 16 h) bei einer Wellenlänge von 325 nm (HeCd, $F = 5.23 \cdot 10^{14} \frac{1}{\text{s cm}^2}$) führt zu der in Abb. 4.8(D) gezeigten Kinetik. Es ist nicht klar, ob die Bildung des Nebenproduktes ebenfalls aus dem offenen Isomer erfolgen kann. Die Bildung des i-DTE ist so ineffizient, dass bei der Bestrahlung des o-DTE im UV die Photoreaktion vom o- auf das c-DTE Isomer abgelaufen ist, bevor sich der stationäre i-DTE Zustand einstellt. Damit ist die Modellierung der Reaktion über ein zweistufiges Reaktions- bzw. Folgreaktionsmodell gerechtfertigt. Die Photoreaktion ist dann $O \rightarrow C \rightarrow I$. Das in der Reaktionsstufe $C \rightarrow I$ entstehende Nebenprodukt (i-DTE) ist nicht mehr photo-schaltbar. Die Konversionseffizienz in die i-DTE-Form beträgt $\eta_{c \rightarrow i} \sim 1.4 \cdot 10^{-5}$.

4.3.1.3 Fluoreszenz-Spektroskopie

Bei der Anregung des o-DTE-Isomers im Bereich seiner Absorptionsbande bei 300 nm zeigt dieses eine breite strukturlose Fluoreszenzbande mit einem Maximum bei 500 nm. Das Spektrum ist in Abb. 4.9(A) (PL) gezeigt. Ein Vergleich mit der Lage der fundamentalen Absorptionsbande des o-DTE (300 nm) ergibt eine Stokes-Verschiebung von 200 nm. In Abb. 4.9(A) ist neben der PL ein Fluoreszenz-Anregungsspektrum (PLE) des o-DTE-Isomers aufgetragen. Die Fluoreszenz wurde bei einer Wellenlänge von 500 nm detektiert. Das Anregungsspektrum folgt eng dem UV-VIS-Absorptionsspektrum. Ein Vergleich der o-DTE Fluoreszenz von Lösungen hoher und niedriger Konzentrationen (21 mM, 300 μ M) legt die gleichen spektralen Eigenschaften offen. Die Fluoreszenzspektren der beiden Lösungen sind in Abb. 4.9(B) gezeigt. Die weißen Kreise zeigen das Fluoreszenzspektrum bei einer Lösungskonzentration von 300 μ M, die Punkte das der Lösung bei 21 mM. Durch einen Vergleich der o-DTE Fluoreszenz mit der Fluoreszenz des Farbstoffes Coumarin 151 wurde eine Fluoreszenzquantenausbeute von $QY_{o-DTE} = 3.2 \cdot 10^{-4}$ ermittelt. In Abbildung 4.10(A) sind die o-DTE Absorption und die Fluoreszenzemission gezeigt. In Abb. 4.10(B) sind die Absorption und Fluoreszenzemission des für die Bestimmung der Quantenausbeute verwendeten Farbstoffes Coumarin 151 gezeigt. Die Quantenausbeute des Coumarins für den Vergleich wurde aus einer Arbeit von

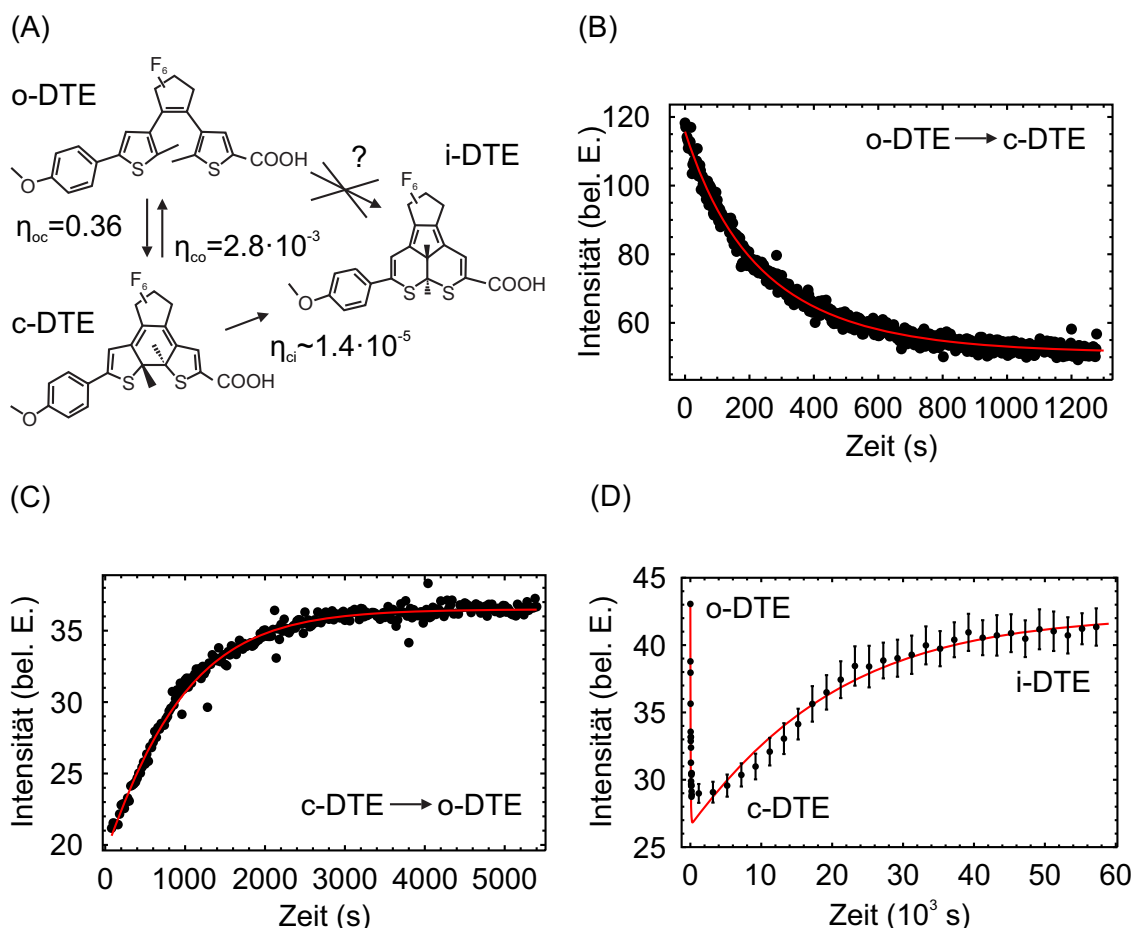


Abbildung 4.8: Photokonversion des DTE. Bei den aktinometrischen Messungen lag die Abtastwellenlänge bei 635 nm. (A): Mögliche Photoreaktionen des DTE. Aufgrund der geringen Reaktionsausbeute bei der Bildung von i-DTE kann der direkte Reaktionsweg o-DTE \rightarrow i-DTE nicht beobachtet werden. (B): Aktinometrie der o-c-Konversion. Aufgetragen ist die Intensität des Abtaststrahls bei 635 nm gegen die Zeit. (C): Aktinometrie der c-o-Konversion. Aufgetragen ist die Intensität des Abtaststrahls bei 635 nm gegen die Zeit. (D): Langzeitaktinometrie. Die die Photoreaktion auslösende Wellenlänge lag bei 325 nm.

Reynolds *et al.* entnommen und beträgt $QY_{C151} = 0.53$ [90].

Neben der o-DTE Fluoreszenz wurde an dem hier betrachteten DTE-Derivat erstmals eine Fluoreszenz des c-DTE gefunden. Die Fluoreszenz tritt bei Anregungen im Bereich der fundamentalen Absorptionsbande des c-Isomers auf (~ 600 nm). Ein typisches stationäres Fluoreszenzspektrum bei einer Anregung von 632 nm ist in Abb. 4.10(C) gezeigt. Die Fluoreszenzbande ist schwach ausgeprägt und besitzt ihr Maximum bei ~ 720 nm. Neben der Fluoreszenz ist in Abb. 4.10(C) die niederenergetische c-DTE Absorptionsbande gezeigt. Die Stokes-Verschiebung beträgt 120 nm. Ein Vergleich der Fluoreszenzen des c-DTE mit Malachit-Grün führt auf eine Quanteneffizienz von $QY_{c-DTE} \sim 10^{-5}$. Absorptions- und Fluoreszenzspektrum von Malachit-Grün sind in Abb. 4.10(D) gezeigt. Die Quanteneffizienz des Farbstoffes wurde einer Studie von Ippen entnommen und beträgt in Ethanol $QY_{MG} \sim 10^{-4}$ [91].

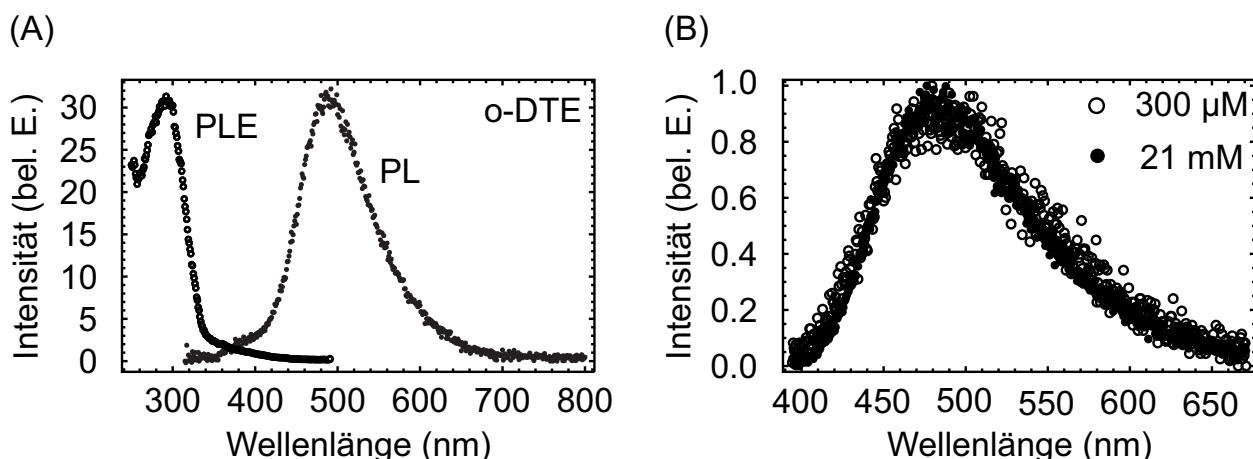


Abbildung 4.9: (A): Anregungsspektrum (weiße Ringe) bei einer Detektionswellenlänge von 500 nm und PL-Spektrum (schwarze Kreise, Anregungswellenlänge 300 nm). Das Anregungsspektrum (PLE) des o-DTE folgt eng der o-DTE Absorptionscharakteristik. (B): Fluoreszenzspektren zweier o-DTE Lösungen. Die weißen Ringe zeigen ein Spektrum bei einer Konzentration der Lösung von 300 μM . Die schwarzen Markierungen zeigen den Verlauf des o-DTE Fluoreszenzsignals bei einer Konzentration von 21 mM.

4.3.2 Schwingungsspektren

Die Analyse der Schwingungsspektren der Lösung gibt Aufschluss über etwaige Bindungen der DTE-Moleküle untereinander. Die Carboxylgruppen der DTE-Moleküle können eine Dimerisation der Moleküle verursachen. Der Bindungsmechanismus einer solchen Dimerisation ist eine Wasserstoffverbrückung der betreffenden Carboxylgruppen. Damit können die Schwingungsmoden der Carboxylgruppen als Indikatoren für eine Dimerisation herangezogen werden. Die Absorptionsbanden der freien OH-Streckschwingung, d.h. nicht wasserstoffverbrückten OH-Strecksschwingung und der C=O-Streckschwingungen sind gute Indikatoren für eine Wasserstoffverbrückung. Die Banden zeigen bei der Ausbildung von Wasserstoffbrücken Rotverschiebungen. Die Erklärung hierfür wird im Bild eines Kraftkonstantenmodells gegeben: Die Schwingungsfrequenz eines harmonischen Oszillators ω fällt mit steigender Masse m nach $\omega = \sqrt{D/m}$, wobei D die Kraftkonstante der betrachteten Bindung (OH, C=O) ist. Durch die Bildung von Wasserstoffbrücken vergrößert sich die Masse, wodurch die Rotverschiebung erklärt wird.

Typische Schwingungsspektren von DTE-Lösungen verschiedener Konzentrationen sind in Abbildung 4.11 gezeigt. Abb. 4.11(A) zeigt OH-Streckschwingungsbanden. Der Konzentrationsbereich der Lösungen, an denen die Spektren gemessen wurden liegt zwischen 8 μM und 21 mM. Abbildung 4.11(B) zeigt eine Vergrößerung der in (A) gezeigten Spektren im Wellenzahlenbereich zwischen 3500 cm^{-1} und 3560 cm^{-1} , wo die Absorption der freien OH-Schwingung auftritt (Maximum: 3534 cm^{-1}) [92–94]. Abbildung 4.11(C) zeigt das Spektrum einer hochkonzentrierten DTE-Lösung (21 mM) und einer Lösung bei geringer Konzentration (8 μM). Die scharfen Signaturen im Spektrum der niedrig konzentrierten Lösung bei Wellenzahlen zwischen 2840 cm^{-1} und 3000 cm^{-1} werden durch verschiedene CH-Streckschwingungen der Chromophore und Kohlenwasserstoff-Verunreinigungen der Lösung verursacht. Der aus den FTIR-Daten der 8 μM Lösung abgeleitete molare Extinktionskoeffizient für die freie OH-Streckschwingung beträgt $\varepsilon_{\text{OH}} = 205 \frac{1}{\text{M cm}}$.

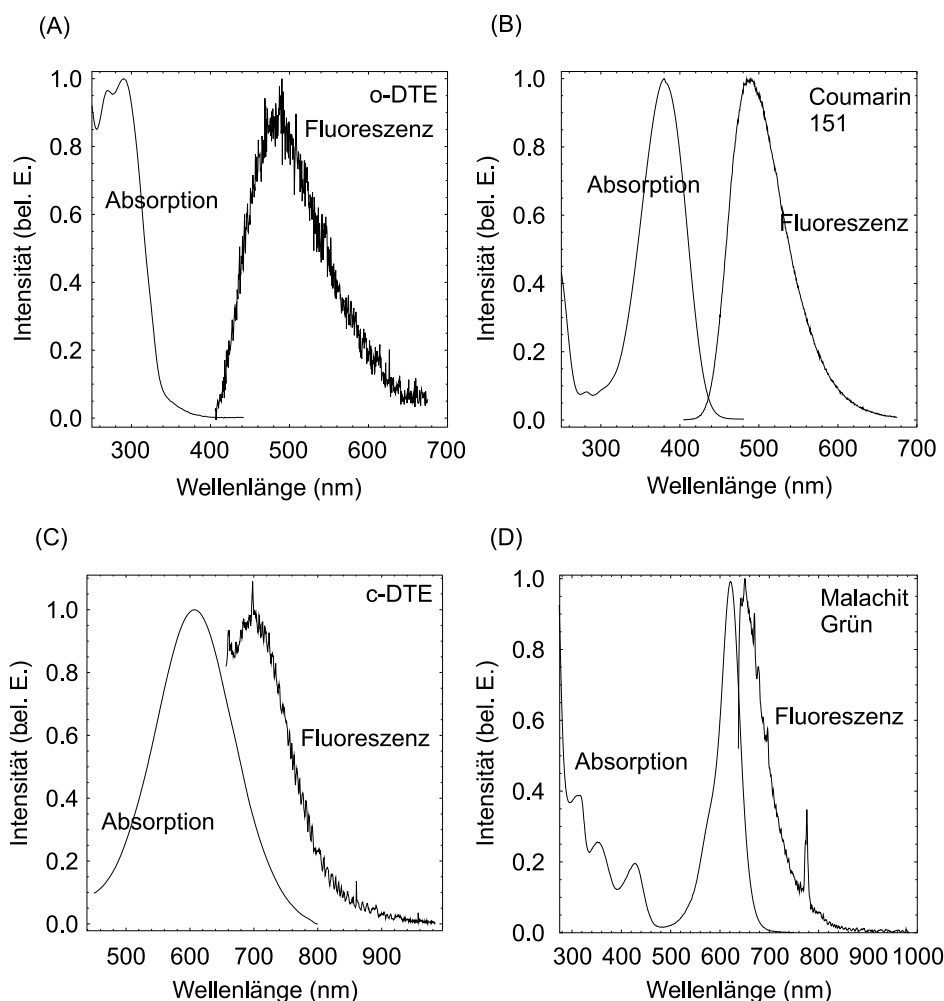


Abbildung 4.10: (A): Absorptions- und Fluoreszenzspektrum des o-DTE Isomers. (B): Absorptions- und Emissionsspektrum von Coumarin 151 zur Bestimmung der Quanteneffizienz des o-DTE-Isomers. (C): Absorptions- und Emissionsspektrum des c-DTE-Isomers (D): Absorptions- und Emissionsspektren von Malachit-Grün zur Bestimmung der Quanteneffizienz der c-DTE-Fluoreszenz.

Die hochkonzentrierte Lösung zeigt eine breite Resonanz im Wellenzahlenbereich zwischen 2400 cm^{-1} und 3200 cm^{-1} , welche ein Hinweis auf eine Wasserstoffverbrückung von OH-Gruppen ist. Bei steigenden DTE-Konzentrationen nimmt der molare Extinktionskoeffizient der freien OH-Streckschwingung zugunsten der Streckschwingungsresonanzen zwischen 2400 cm^{-1} und 3200 cm^{-1} ab. Bei hohen DTE-Konzentrationen ($\sim 20\text{ mM}$) dominieren diese schließlich das Spektrum. Abbildung 4.11(D) zeigt die Absorption von zwei C=O Streckschwingungen bei verschiedenen Konzentrationen der DTE Lösung im Wellenzahlenbereich zwischen 1660 cm^{-1} und 1740 cm^{-1} . Ein Maximum ist bei einer Wellenzahl von 1687 cm^{-1} lokalisiert, das andere Maximum findet sich bei einer Wellenzahl von 1736 cm^{-1} . Die Absorptionsbanden sind einer C=O-Monomerschwingung (1736 cm^{-1}) und einer C=O-Dimererschwingung (1678 cm^{-1}) zuzuordnen [95].

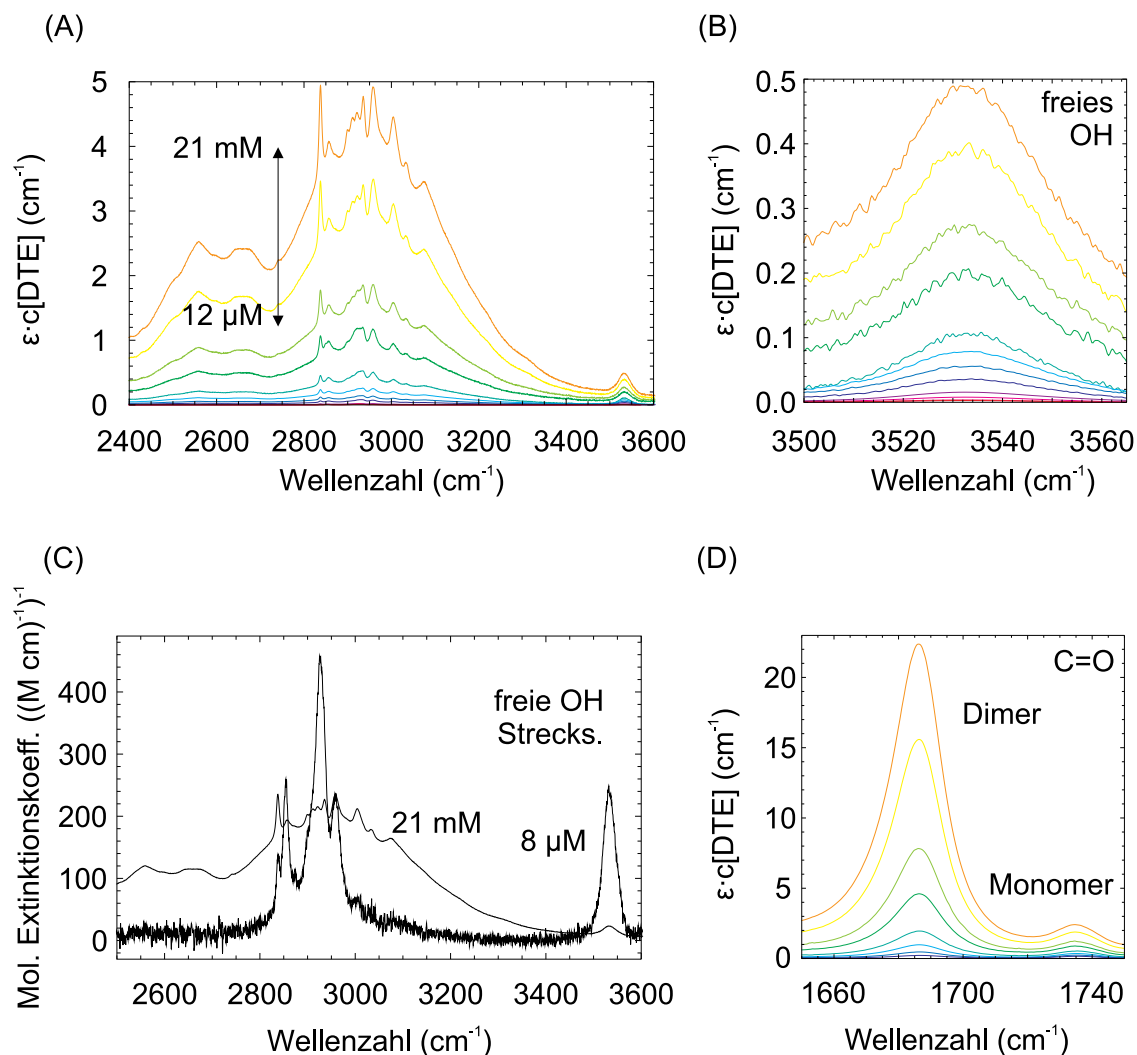


Abbildung 4.11: Schwingungsspektren von DTE-Lösungen verschiedener Konzentrationen. (A): Schwingungsspektren von DTE-Lösungen im Konzentrationsbereich 12 μM bis 21 mM. (B): Vergrößerung des Bereiches der freien OH-Streckschwingung. (C): Vergleich von DTE-Schwingungsspektren bei hoher (gebrochene Linie, 21 mM) und niedriger Konzentration (durchgehende Linie, 8 μM). Die zentralen Signaturen des Spektrums der Lösung geringer Konzentration zwischen 2700 cm⁻¹ und 3200 cm⁻¹ werden durch Kohlenwasserstoffverunreinigungen der Lösung und C=O-Schwingungsmoden im DTE verursacht. (E): Spektrale Signatur einer C=O-Dimer-Schwingungsbande (1687 cm⁻¹) sowie einer Monomer-C=O-Schwingung (1736 cm⁻¹).

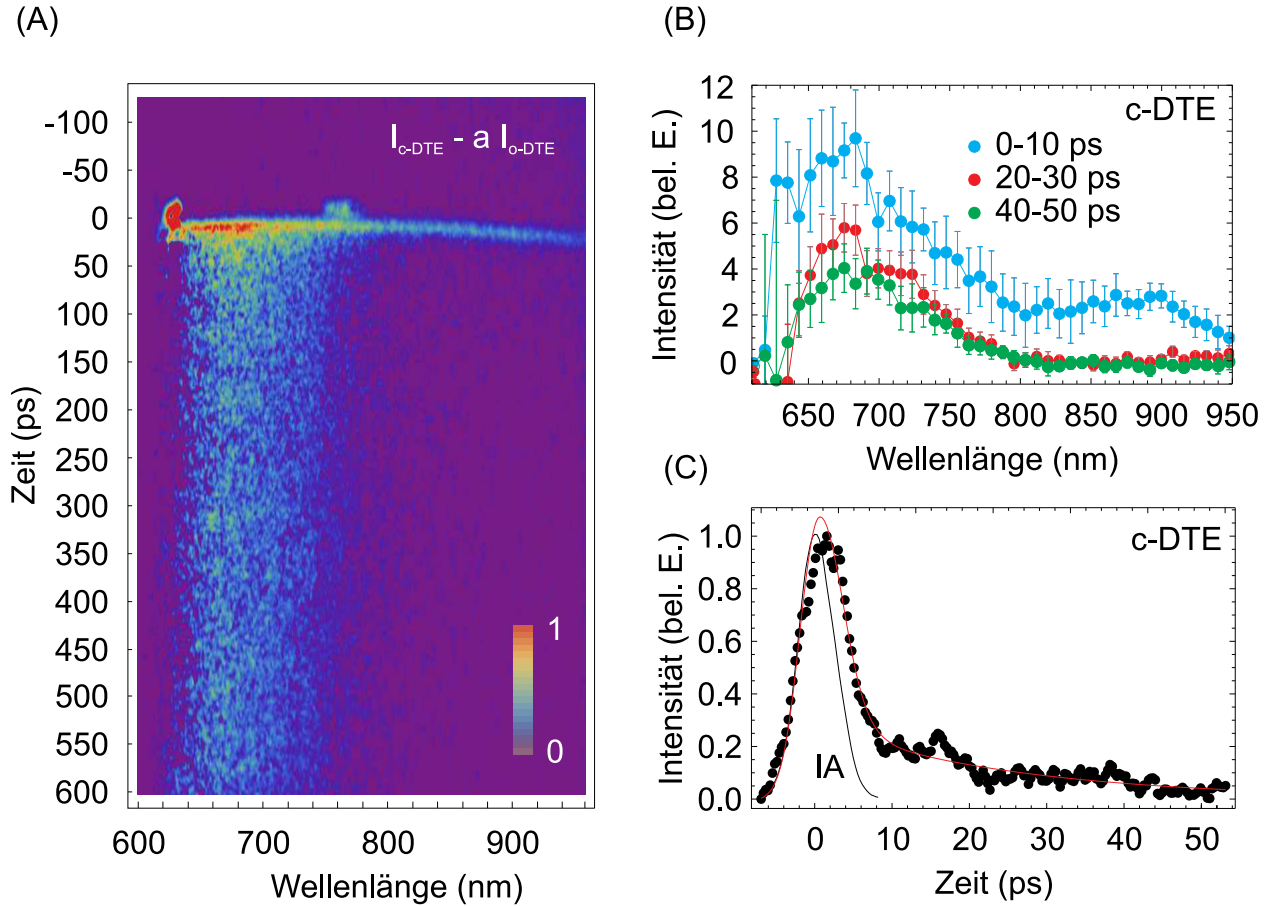


Abbildung 4.12: (A): Normierte-Streakkamera-Aufnahme der c-DTE-Fluoreszenz. Das Bild wurde über die Subtraktion der der skalierten o-DTE Fluoreszenz von der c-DTE-Fluoreszenz korrigiert um o-DTE Anteile in der c-DTE Fluoreszenz zu unterdrücken ($I_{c-DTE} - a \cdot I_{o-DTE}$; $a = 0.53$). (B): Zeitintegrierte Spektren der c-DTE Fluoreszenz. Blau: (0–10) ps, rot: (20–30) ps, grün: (40–50) ps. (C): Transiente der c-DTE-Fluoreszenz im Spektralbereich (800–950) nm. IA ist die Instrumentenfunktion des Detektionssystems (gebrochene Linie). Die rote Linie ist die Kurvenanpassung der Faltung der IA mit einem biexponentiellen Zerfallschema.

4.3.3 Transiente Spektroskopie

4.3.3.1 Transiente Fluoreszenz-Spektroskopie (TF)

Die transienten Fluoreszenzdaten wurden für die in Kap. 4.3.1.3 beschriebene Fluoreszenz des c-DTE im mittleren Infrarot bei einer Anregungswellenlänge von 628 nm aufgenommen. Der experimentelle Aufbau ist in Kap. 3.2 beschrieben. In Abb. 4.12 sind die Ergebnisse der TF-Messungen am c-DTE-Isomer zusammengefasst. Um einen Einfluss von o-DTE Anteilen in der Lösung auf das transiente Fluoreszenzsignal des c-DTE auszuschließen, wurden zusätzlich zu den Messungen am c-DTE Isomer Messungen an einer o-DTE Lösung durchgeführt. Die Konzentrationen der jeweiligen Lösungen lagen bei ~ 1.3 mM, das Lösungsmittel war Chloroform (Sigma Aldrich, Produktnummer 154733). Die Differenz der Streakkamera-Bilder ist in Abb. 4.12(A) gezeigt. Die Differenzbildung ergibt sich aus folgendem Zusammenhang: $I_{diff} = I_{c-DTE} - a \cdot I_{o-DTE}$. I_{c-DTE} und I_{o-DTE} sind die transienten Fluoreszenzbilder

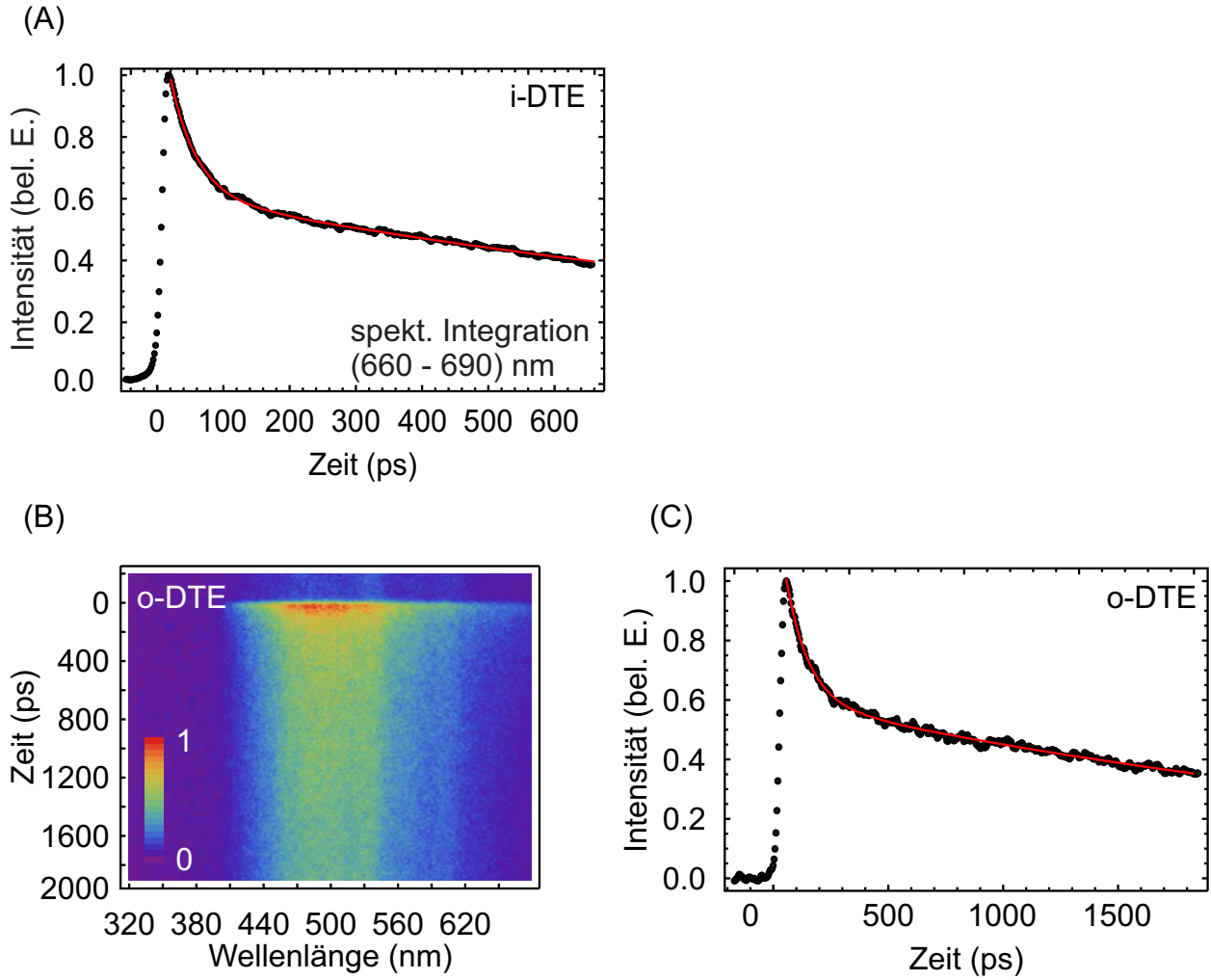


Abbildung 4.13: (A): Transiente der i-DTE Fluoreszenz. Rote Linie: Anpassung eines dreifach-exponentiellen Zerfallsschemas an die Daten. (B): Streakkamera-Aufnahme der o-DTE Fluoreszenz um 500 nm. (C): Aus der Aufnahme extrahierte Transiente der o-DTE-Fluoreszenz. Rote Linie: Anpassung eines biexponentiellen Zerfallsschemas.

der jeweiligen isomeren Spezies, der Skalierungsfaktor beträgt $a = 0.53$. Abb. 4.12(B) zeigt aus dem Differenzspektrum extrahierte zeitintegrierte Spektren. Die Zeitbereiche der Integrationen sind 0 – 10 ps, 20 – 30 ps und 40 – 50 ps. In den ersten 10 ps nach der Anregung erkennt man im Spektralbereich zwischen 650 nm und 950 nm eine breite Fluoreszenzbande, in der mindestens zwei Schultern enthalten sind. Die erste Fluoreszenzbande ist bei 700 nm zentriert. Eine weitere Schulter findet man bei 870 nm. Nach längstens 20 ps ist die langwellige Fluoreszenz erloschen. In den beiden anderen Zeitbereichen kann nur noch eine langlebige Fluoreszenzkomponente mit einem Schwerpunkt bei 700 nm ausgemacht werden.

Für die Messung der Transiente der langwelligen PL wurde die Streakkamera in einen Aufnahmemodus mit einer zeitlichen Auflösung von ~ 2 ps versetzt. Aus dem hochauflösenden Scan wurde eine im Spektralbereich von 800 nm bis 950 nm integrierte Fluoreszenztransiente extrahiert, welche in Abb. 4.12(C) gezeigt ist. Es können zwei Zerfallszeiten identifiziert werden: Eine schnelle Komponente mit einer Zeitkonstante von $\tau_{1,c-DTE}^{TF} \approx 2$ ps sowie eine langlebige Komponente mit einer Zeitkonstante von ca. 25 ps. Für Zeitbereiche ab ca. 20 ps geht die Form der transienten Fluoreszenzspektren in die der stationären Emission über. Eine

durch eine Integration einer c-DTE Streackkameraaufnahme (660 nm - 690 nm) erstellte Transiente ist in Abb. 4.13(A) dargestellt. Die Transiente zeigt einen dreikomponentigen Zerfall mit den Zeitkonstanten 31, 112 und 3300 ps. Die Fluoreszenz wird mit großer Wahrscheinlichkeit durch das i-DTE-Nebenprodukt verursacht. Der zeitlich-spektrale Verlauf der grünen o-DTE Fluoreszenz ist in Abb. 4.13(B) gezeigt. Die Transiente zeigt ein homogenes spektrales Abklingen der bei 500 nm zentrierten o-DTE Fluoreszenz. Die integrierte Fluoreszenz (460-540 nm) zeigt ein biexponentielles Abklingverhalten mit den Zeitkonstanten 100 ± 2 ps und 3400 ± 35 ps und ist in Abb. 4.13(C) gezeigt.

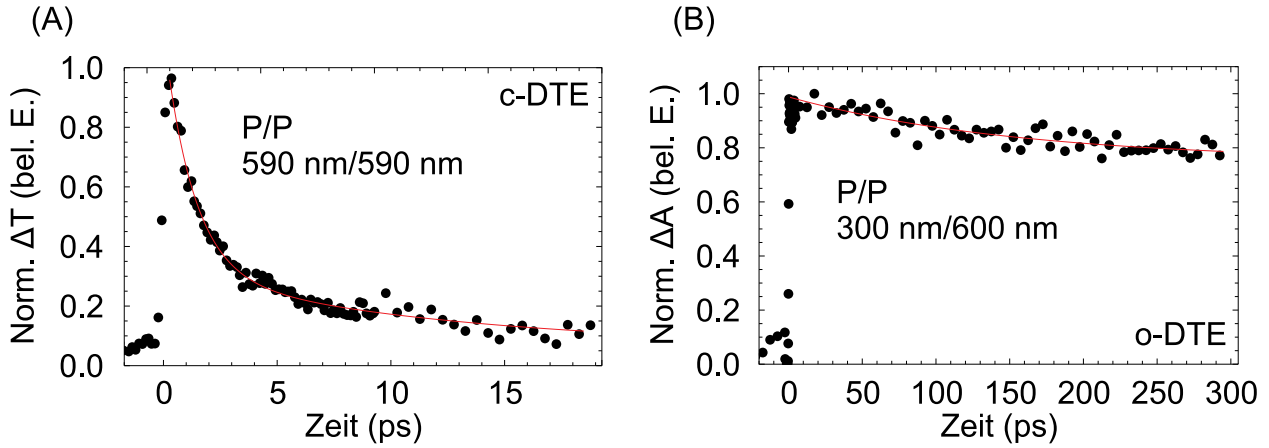


Abbildung 4.14: Transiente Absorption der DTE-Isomere. (A): Transiente Absorption des c-Isomers. Die Daten wurden mit einem degenerierten Anrege-Abfrage-Experiment (590 nm) aufgenommen. Die rote Kurve zeigt eine mit einer biexponentiellen Kinetik vorgenommene Anpassung an die Daten ($\tau_{1,c-DTE}^{TA} = (1.3 \pm 0.1)$ ps, $\tau_{2,c-DTE}^{TA} = (12 \pm 1)$ ps). (B): Transiente Absorption des o-Isomers. Die Daten wurden mit einem Zweifarben-Anrege-Abfrage-Experiment (300 nm/600 nm) aufgenommen. Die rote Kurve ist eine monoexponentielle Anpassung an die Daten ($\tau_{o-DTE} \approx 160$ ps).

4.3.3.2 Transiente Absorptionsspektroskopie (TA)

Die Messungen der transienten Absorption des c-DTE erfolgte mit dem in Kapitel 3.2 beschriebenen entarteten Anrege-Abtast-Experiment bei einer Wellenlänge von 590 nm. Die Resultate der Messung sind in Abb. 4.14(A) gezeigt. Die normierte Transiente zeigt eine instantane Reaktion der Probe auf den Anregeimpuls in Form einer erhöhten Transmission. Sofort nach der Anregung wird der Grundzustand wieder bevölkert. Die Absorptionsänderung folgt einer biexponentiellen Kinetik mit Zeitkonstanten von $\tau_{1,c-DTE}^{TA} = (1.3 \pm 0.1)$ ps und $\tau_{2,c-DTE}^{TA} = (12 \pm 1)$ ps. Nach 10 ps sind ca. 85% der initialen Anregung abgebaut. Ein permanentes Ausbleichen wurde nicht beobachtet, was in der geringen Konversionsausbeute der Photoreaktion von $\eta_{c \rightarrow o} = 2.8 \cdot 10^{-3}$ begründet liegt (vgl. Kap. 4.3.1.2).

Die Reaktionsdynamik der o-c-Konversion wurde über ein 2-Farben-Anrege-Abtast-Experiment beobachtet (s. Abs. 3.2). Die Pump-Wellenlänge lag in dem Experiment bei 300 nm, die Wellenlänge der Abfrage-Impulse bei 600 nm. Die aus den Experimenten abgeleitete normierte Transiente ist in Abb. 4.14(B) gezeigt. Die Anpassung einer monoexponentiellen Kinetik der Form $I(t) \sim \exp\{-t/\tau_{o-DTE}\} + c$ an die Daten führte auf eine Zeitkonstante von $\tau_{o-DTE} \approx 160$ ps. Der aus der Anpassung bestimmte Wert der Konstanten beträgt $c = 0.75$.

4.3.4 Diskussion

4.3.4.1 Fundamentale optische Eigenschaften und Konversionsprozess

c-DTE: Stationäre Spektroskopie, Ringöffnungsreaktion Die Zuordnung der in den stationären Absorptionsexperimenten gefundenen Banden der DTE-Isomere erfolgt in Analogie zu einer von Ern *et al.* durchgeführten Studie an einem Bis-Aldehyd-DTE-Derivat und ist in Tab. 4.1 zusammengefasst [96]. Die stationären Absorptionsspektren des c-DTE zeigen im Vergleich zu anderen DTE-Derivaten (Methyl/ Phenyl, Methoxyphenyl/ Phenyl, Bis-Phenyl) eine ausgeprägte Rotverschiebung der S_0 - S_1 Fundamentalarresonanz [87, 89, 97]. In einer Studie von Irie *et al.* wurde die Konjugationslänge gezielt über die Anzahl von Thiophen-Gruppen modifiziert: Mit einer steigenden Anzahl von Thiophenringen, d.h. mit steigendem Grad der elektronischen Konjugation, sank die Reaktionseffizienz der Ringöffnungsreaktion [98]. Beim Ringschluss des im Rahmen dieser Studie untersuchten DTE-Derivates findet mit großer Wahrscheinlichkeit eine Planarisierung des Methoxyphenyl-Substituenten bezüglich des DTE-Basismoleküls statt. Die Rotverschiebung des S_0 - S_1 Überganges im Vergleich zu den oben genannten Derivaten ist auf eine Vergrößerung der effektiven Konjugationslänge des elektronischen Systems des c-DTE-Isomers durch die Planarisierung zurückzuführen. Weiterhin wird über die Ausdehnung der Konjugationslänge das elektronische System der c-Form stabilisiert. Die bei der Ringöffnungsreaktion beobachtete geringe Schalteffizienz der von $\eta_{c \rightarrow o} = (2.8 \pm 0.1) \cdot 10^{-3}$ ist ein weiterer Indikator für die Stabilisierung. Damit sind Planarisierung und Stabilisierung schlüssige Mechanismen im c-DTE.

c-DTE: Transiente Spektroskopie Die Zuordnung der roten Fluoreszenz des c-DTE zum S_1 - S_0 Übergang wird unterstützt durch Messungen der transienten Absorption auf der fundamentalen Absorptionsbande. Unmittelbar nach der Anregung ist ein Ansteigen der Transmission zu beobachten, das durch das Ausbleichen der S_0 -Zustände verursacht wird. Die erste Zeitkomponente des Zerfalls zeigt eine Wiederbevölkerung des S_0 mit einer Zeitkonstante von 1.3 ps, die innerhalb der experimentellen Genauigkeit mit der Fluoreszenzlebensdauer übereinstimmt (~ 2 ps). Zusammen mit der kleinen Fluoreszenzquantenausbeute ($\sim 10^{-5}$) der roten c-DTE-Fluoreszenz belegen die transienten Absorptionsdaten, daß interne Konversion eine wesentliche Rolle beim Abbau der Anregung des c-DTE Isomers spielt. Die hohe Rate der internen Konversion lässt eine konische Durchdringung der Zustände vermuten, wie in Modellrechnungen vorhergesagt wurde [99]. Nach der Anregung des Systems in einen Franck-Condon-Zustand bewegt sich die Anregung in der S_1 -Hyperfläche auf die konische Überschneidung zu. Neben dem Anregungsabbau durch die konische Durchdringung ist der strahlende Zerfall in den Grundzustand möglich. Weil dieser Zerfall aus einem weiten Bereich der S_1 -Hyperfläche in den Grundzustand erfolgen kann, hat diese Fluoreszenz eine breite spektrale Signatur. Die schnelle Propagation des angeregten Zustandes deutet auf ein

Tabelle 4.1: Zuordnung der Resonanzen des c-DTE und des o-DTE nach Ern *et al.* [96]. Die Zahlenwerte entsprechen den Wellenlängen der Maxima der Absorptionsbanden in nm.

c-DTE	Resonanz (nm)	o-DTE	Resonanz (nm)
$S_0 - S_1$	600	$S_0 - S_1$	300
$S_0 - S_2$	400	$S_0 - S_2$	280
$S_0 - S_3$	380		

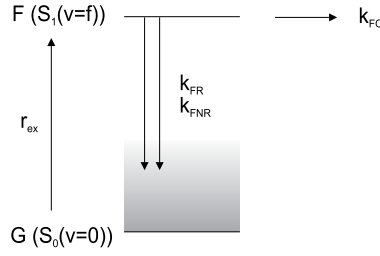


Abbildung 4.15: c-DTE Zustandsmodell. Nach der Anregung mit der Rate r_{ex} wird ein Franck-Condon-Zustand F bzw. $S_1(\nu = f)$ erreicht. Von dort sind radiative und nichtradiative Rekombinationen in einen heißen vibronischen Zustand des S_0 möglich (k_{FR} , k_{FNR}). Danach relaxiert das System in den vibronischen Grundzustand $S_0(\nu = 0) \equiv G$. Ein weiterer Zerfallskanal von F führt zur Ringöffnungsreaktion (k_{FO}).

im Wesentlichen glattes S_1 -Potential ohne tiefe lokale Potentialminima hin. Die zweite in der transienten Absorption beobachtete Zeitkonstante beträgt 10 ps. Nach dem Passieren der konischen Durchdringung befindet sich das Molekül in einem “heißen” Zustand, d.h. hoch angeregten Schwingungszustand des elektronischen Grundzustandes. Die Dissipation der Überschußenergie an umgebende Lösungsmittelmoleküle erfolgt auf Zeitskalen von 10 ps [100, 101], womit das hier beobachtete Zeitverhalten erklärt wird. In anderen Diarylethen-Derivaten mit Benzoyl-/Phenyl-/Ethenyl- bzw. Carboxyl-Gruppen wurden ähnliche Zeitkonstanten wie im vorliegenden Fall beobachtet [96, 99]. Aus den Beobachtungen kann ein Zustandsmodell des c-DTE-Isomers mit zwei Zuständen abgeleitet werden. Ein Schema des Zustandsmodells ist in Abb. 4.15 gezeigt. Ausgehend von einem über die Anregungsrate r_{ex} präparierten Franck-Condon-Zustand F im S_1 gibt es im Wesentlichen 3 Möglichkeiten des Anregungsabbaus. Zum einen findet man einen Zerfallskanal der Anregung in die offene Form des DTE mit einer Rate k_{FO} . Die beiden anderen Kanäle führen einerseits radiativ (k_{FR}), andererseits durch die konische Durchdringung nichtradiativ (k_{FNR}) zurück in einen heißen Grundzustand. Eine darauf folgende Relaxation führt in den vibronischen Grundzustand G des S_0 . Die Photokonversion in das o-DTE-Isomer spielt beim Abbau der Anregung eine untergeordnete Rolle. Die transienten Absorptionsdaten zeigen kein dauerhaftes Ausbleichen des c-DTE-Grundzustandes, was eine effiziente Photokonversion suggerieren würde. Mit der gemessenen Fluoreszenzlebensdauer $\tau_F = k_F^{-1}$, einem Maß des gesamten Anregungsabbaus und einem Vergleich des Signal-Auflösungsvermögens des TA-Messplatzes erfolgt eine Abschätzung der Konversionsrate k_{FO} . In den Experimenten wurde kein permanentes Bleichen des c-DTE-Grundzustandes beobachtet. Somit gibt die Rauschgrenze des normierten Signals ein oberes Limit für die Konversionseffizienz von $\eta_{FO} < 10^{-2}$. Damit ergibt sich nach $10^{-2} > \eta_{FO} = k_{FO} / \sum k_i = k_{FO} / k_F$ eine Konversionsrate $k_{FO} \sim 1/(464 \text{ ps})$, wobei hier aufgrund der höheren Genauigkeit der Messung für die Abschätzung die TA Lebensdauer von $\tau_{1,c-DTE}^{TA} = 1.3 \text{ ps} \sim 1/k_F$ verwendet wurde.

o-DTE: Stationäre Spektroskopie, Ringschlussreaktion Die spektrale Lage der beim o-DTE gefundenen S_0 - S_1 Absorption ist vergleichbar mit denen, die bei anderen DTE-Derivaten gefunden wurden [97, 102, 103]. Das Maximum der S_0 - S_1 Absorption findet sich bei einer Wellenlänge von 300 nm. Eine Auflistung der an den DTE-Isomeren gefundenen Resonanzen ist in Tab. 4.1 gegeben. Die offene Form des DTE zeigt eine grüne Fluoreszenzbande mit einem Maximum bei einer Wellenlänge von 500 nm. Die Fluoreszenz wird dem

parallelen Konformer des o-DTE zugeordnet [82, 102, 104]. Der große Stokes-Shift zwischen der Absorption und Emission des o-DTE-Isomers (~ 200 nm) belegt eine große Umordnung der molekularen Struktur, bevor der fluoreszierende Zustand erreicht wird. In einer Studie von Pu *et al.* wurde an einem DTE-Derivat ohne Carboxyl-Gruppe ein wesentlich kleinerer Stokes-Shift gefunden (50 nm), was die herausragende Rolle der Carboxylgruppe für die intramolekulare Dynamik belegt [87]. Die Ringschlussreaktion kann nicht aus dem parallelen o-DTE-Konformer erfolgen [55, 81, 83]. Damit ist die Fluoreszenz als Konkurrenzanregungsabbau zur Ringschlussreaktion ausgeschlossen. Bei einer Gleichverteilung von parallelen und antiparallelen Konformeren in der Lösung erwartet man maximal eine Konversionseffizienz von 0.5 für die Ringschlussreaktion. In den hier vorgestellten Experimenten wurde für die Ringschlussreaktion eine Effizienz von $\eta_{o \rightarrow c} = 0.36 \pm 0.06$ ermittelt. Die Langzeitbestrahlung einer o-DTE-Lösung bei einer Wellenlänge von 325 nm deckt auf, dass eine mehrstufige Photoreaktion existiert: $O \xrightarrow{h\nu} C \xrightarrow{h\nu} I$. Die Reaktionsausbeute der Photoreaktion $C \xrightarrow{h\nu} I$ wurde aus aktinometrischen Messungen ermittelt und beträgt $\eta_{c \rightarrow i} \sim 1.4 \cdot 10^{-5}$. Aufgrund der geringen Reaktionsausbeute ist es nicht möglich, den genauen Reaktionsweg in den Produktzustand i-DTE aufzudecken. Eventuell ist die Zwischenstufe der Reaktion (c-DTE) für eine Bildung des i-DTE nicht notwendig. Die hohe Reaktionseffizienz der Ringschlussreaktion führt jedoch in jedem Fall zu einer Bildung des c-Isomers, bevor die Bildung des i-DTE abgeschlossen ist. Damit ist die Annahme einer zweistufigen Reaktion gerechtfertigt.

o-DTE: Transiente Spektroskopie In den Experimenten zur transienten Absorption wurde eine Zeitkonstante von $\tau_{o-DTE} = 160$ ps gefunden. Für die Kurvenanpassung der transienten Absorptionsdaten wurde ein exponentielles Modell der Form $I(t) \sim \exp\{-t/\tau_{o-DTE}\} + c$ verwendet. Der für die Konstante gefundene Wert beträgt $c = 0.75$. Dieser Befund ist mit der Bildung des c-DTE-Isomers zu erklären, dessen S_0 - S_1 -Übergang bei einer Wellenlänge von 600 nm liegt. Die hohe Konversionseffizienz (~ 0.36) und der asymptotische Wert der exponentiellen Anpassung zeigen, daß die Rate der Ringschlussreaktion $(160 \text{ ps})^{-1} = 6.25 \cdot 10^9 \text{ s}^{-1}$ beträgt.

4.3.4.2 Dimerisation des DTE

Nachweis der Dimerisation des DTE Die Analyse der Schwingungsspektren zeigt eine konzentrationsabhängige Umverteilung der Intensität der freien OH-Streckschwingungsbande in einen Resonanzbereich mit kleineren Wellenzahlen. Ein Vergleich der DTE-Schwingungsspektren bei hohen Konzentrationen mit einem Essigsäure-Dimer Spektrum zeigt große Ähnlichkeiten. In Abb. 4.16 sind das Dimerspektrum der Essigsäure (gebrochene Linie, [105]) und das Spektrum einer DTE-Lösung bei hohen Konzentrationen gezeigt. Die Ähnlichkeit der Spektren legt den Schluss einer Dimerisation der DTE-Moleküle über eine zyklische Wasserstoffverbrückung der Carboxyl-Anker nahe (Abb. 4.16(A) inset, (B)). Die DTE-Monomere zeigen eine Absorption der OH-Gruppen bei ca. 3530 cm^{-1} . Der Grund der Rotverschiebung der Absorptionsbanden der OH-Gruppen in den Dimeren im Wellenzahlenbereich zwischen 2400 cm^{-1} und 3400 cm^{-1} wird bei der Betrachtung eines Kraftkonstantenmodells mit einer Kraftkonstante D deutlich: Die Schwingungsfrequenz eines harmonischen Oszillators ω ist gegeben über $\omega = \sqrt{D/m}$. Eine Wasserstoffbrückenbindung zweier Monomere zu einem Dimer erhöht die schwingende Masse m an der OH-Bindung und führt somit zu einer Rotverschiebung im Absorptionsspektrum. Die Verbreiterung der Dimer-Absorptionsbanden hat ihre Ursache in anharmonischen Kopplungen der Schwingungszustände [106–111]. Zur Klärung der Modulationen in der IR-Bande des zyklischen Essigsäuredimers wurden für unpolare Lö-

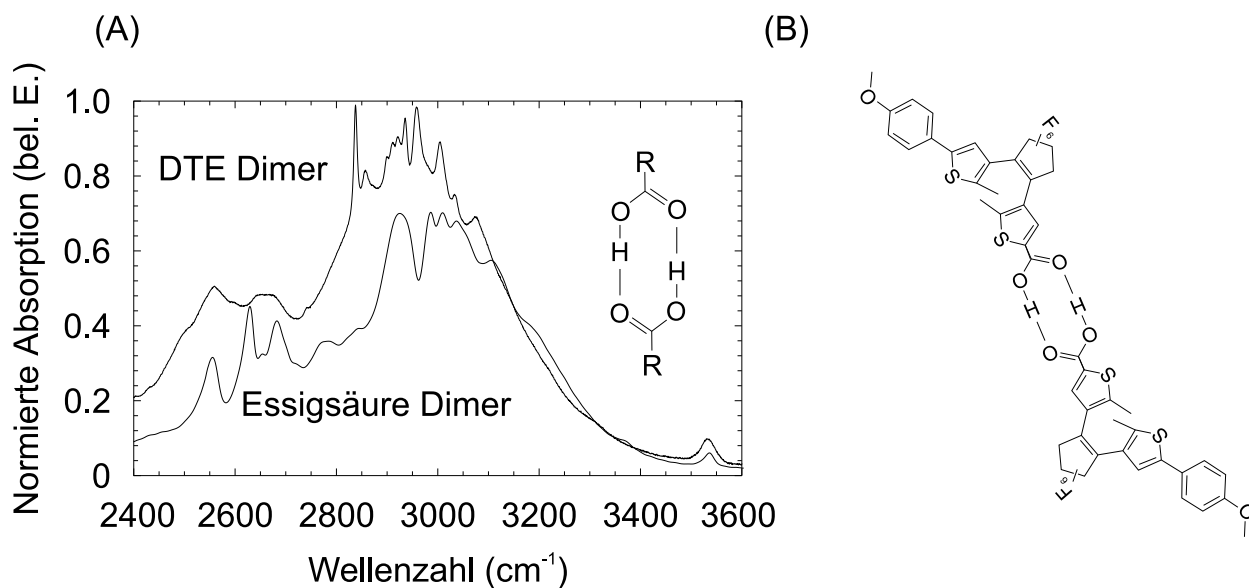


Abbildung 4.16: (A): Vergleich der gebundenen OH-Schwingungsbanden von DTE-Dimer (durchgehender Graph) und Essigsäure-Dimer. Inset: Schema des über Wasserstoffbrücken bildende Carboxylgruppen gebildeten Dimers. R: Essigsäure-/ DTE-Rest. Dimerspektrum der Essigsäure aus [105]. (B): Schema einer möglichen o-DTE-Dimer-Konfiguration.

sungsmittel hochauflösende Experimente und ab-initio Rechnungen durchgeführt [105, 110]. Die Modulation der breiten Bande der Essigsäure-Dimere wird demnach hauptsächlich durch Fermi-Resonanzen des $\nu = 1$ OH-Streckschwingungszustandes mit Obertönen von Fingerprint-Moden der jeweiligen molekularen Gruppen verursacht. Hierbei sind die Obertonmoden zufällig mit den OH-Streckschwingungen entartet, so dass es durch einen Energieübertrag zu einer Überhöhung der jeweiligen Resonanzen kommt. Ein ähnliches Verhalten wird bei der Gasphasen-Spektroskopie bei tiefen Temperaturen beobachtet [107–109]. Darüber hinaus sind anharmonische Kopplungen an niederfrequente Moden der Wasserstoffbrücken möglich, welche in Experimenten zur ultraschnellen Dynamik nachgewiesen wurden [111]. Die Ähnlichkeit der IR-Spektren der DTE- und Essigsäuredimere zeigt, daß bei den DTE-Dimeren ähnliche Mechanismen wirken wie bei denen der Essigsäure.

Die Analyse der Konzentrationsabhängigkeit der Absorption der freien OH-Streckschwingung des DTE in CCl_4 (3534 cm^{-1}) ergab: Bei geringen Konzentrationen ist die Schwingungsmoden stark ausgeprägt. Eine fortschreitende Dimerisation über eine Wasserstoffverbrückung führt zu einer Verminderung der Konzentration von Trägern freier, ungebundener COOH-Gruppen und damit zu einer Abnahme der Absorption der freien OH-Resonanz. In Abb. 4.17(A) ist die Konzentrationsabhängigkeit der OH-Streckschwingung gezeigt. Hierbei ist das Integral der OH-Streckschwingung gegen die jeweilige Konzentration der Lösung geplottet (Integrationsbereich: $(3502\text{--}3562)\text{ cm}^{-1}$). Ein weiteres Indiz für eine Dimerisation ist der Verlauf der Kurve, welcher sich mit einem bimolekularen Reaktionsschema beschreiben lässt. Hierbei folgt aus der Reaktionsgleichung der Reaktion zweier Monomere M in ein Dimer D ($2M \longleftrightarrow D$) eine Kinetik der Form

$$\frac{1}{2} \frac{d[M]}{dt} = -\frac{d[D]}{dt} = -k_M [M]^2 \quad (4.2)$$

$$\frac{d[D]}{dt} = -\frac{1}{2} \frac{d[M]}{dt} = -k_D [D] \quad (4.3)$$

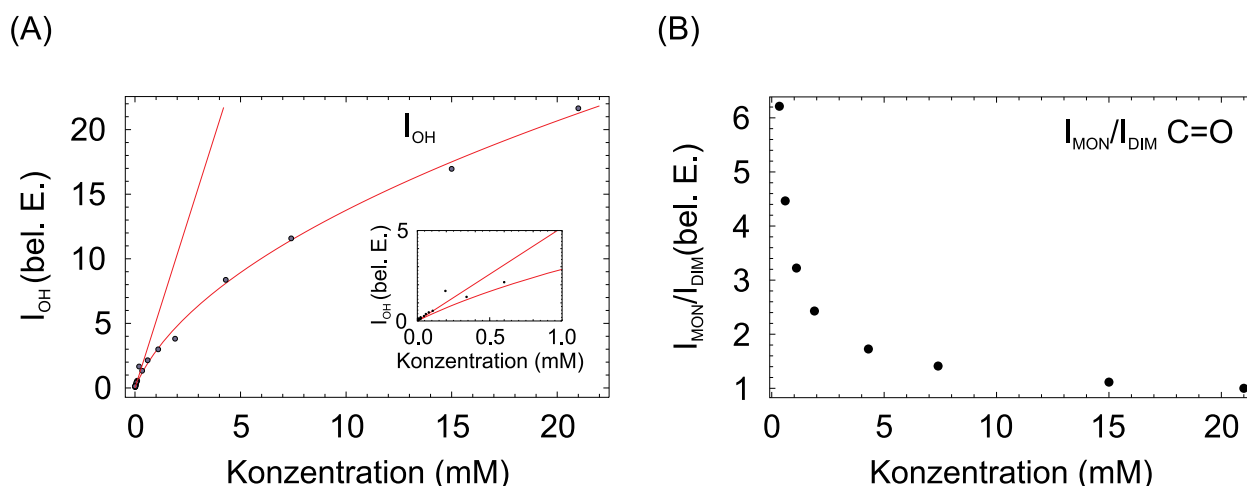


Abbildung 4.17: (A): Integral der spektralen Absorptionssignatur der freien OH-Schwingungen gegen die Konzentration der DTE-Lösung (Integrationsbereich $(3502\text{--}3562)\text{ cm}^{-1}$). Durchgehende Linie: Anpassung eines Bimolekulares Reaktionsschemas an die Daten. Gebrochene Linie: Anpassung einer linearen Funktion an die Integrale im Konzentrationsbereich $4.8\text{ }\mu\text{M}$ bis 0.6 mM . Inset: Gleiche Abbildung im Konzentrationsbereich $4.8\text{ }\mu\text{M}$ bis 1 mM . (B): Verhältnis der normierten Integrale der C=O-Resonanzen I_{MON}/I_{DIM} im Konzentrationsbereich $340\text{ }\mu\text{M}$ bis 21 mM (vgl. Abb. 4.11(D)). Die Integrationsbereiche reichten von $(1676\text{--}1695)\text{ cm}^{-1}$ und $(1729\text{--}1743)\text{ cm}^{-1}$

Es sind $[M]$ bzw. $[D]$ die Konzentrationen des Monomers und Dimers und k_M und k_D die jeweiligen Geschwindigkeitskonstanten. Im chemischen Gleichgewicht werden die Differentiale stationär und es gilt $[M] = \sqrt{\frac{k_D}{k_M}[D]}$. Würden keine Dimere gebildet werden, so sollte die integrale freie OH-Absorption linear anwachsen, was nicht bestätigt werden konnte. Durch den Vergleich der integralen Absorption der OH-Streckschwingung mit einem linearen Anwachsen kann der Monomergehalt bei einer DTE-Konzentration von 21 mM auf weniger als 5% geschätzt werden.

Ein weiterer Indikator für eine Wasserstoff-Verbrückung zwischen den DTE-Einheiten ist eine Variation der Absorption der C=O-Streckschwingung, welche ebenfalls beobachtet wurde. Nach einer Arbeit von Davies und Sutherland lassen sich bei Säuren mit Carboxylgruppen in einem unpolaren Lösungsmittel wie CCl_4 stets zwei charakteristische C=O Resonanzen erkennen: Eine C=O Resonanz der freien Carboxylgruppe und eine durch die Wasserstoffverbrückung der Carboxylgruppen hervorgerufene C=O Dimer-Resonanz [95]. Die der Dimer-Bande zugeordnete Wellenzahl beträgt 1687 cm^{-1} , die Zuordnung der Monomer-Bande ergibt eine Wellenzahl von 1736 cm^{-1} . Die im Vergleich zu den Monomerspektren rotverschobene C=O-Absorption bei den Dimeren kann wie schon im Fall der Rotverschiebung der OH-Absorptionsbanden mit einem Massenzuwachs an der Bindung und dem Kraftkonstantenmodell erklärt werden. In Abb. 4.17(B) ist das Verhältnis der normierten integralen Intensitäten der C=O Monomer-Bande I_{MON} und der Dimer-Bande I_{DIM} gezeigt. Mit zunehmender Konzentration kommt es zu einer Abnahme des Quotienten der Integrale der C=O Absorptionen bzw. eine Umverteilung der Fläche der Resonanzen zugunsten der Dimer-Absorption. Die Gesamtheit dieser Indikatoren bestätigt die Dimerisation des DTE über die Carboxylgruppen.

Einfluss der Dimerisation auf das Schaltverhalten des DTE In den UV-VIS-Absorptionsspektren lässt der Vergleich von Lösungen niedriger Konzentration mit denen hoher Konzentration, d.h. Lösungen mit einem hohen Anteil an DTE-Dimeren, eine Abhängigkeit der spektralen Position des S_0 - S_1 Überganges vom Anteil der c-c-Dimere erkennen. Die spektrale Verschiebung beträgt hier $\Delta\lambda/\lambda = 5/600 = 0.008$. Eine ähnliche Verschiebung wurde bei der Spektroskopie von Benzoesäure-Dimeren in der Gasphase im UV gefunden: Hier liegt die spektrale Verschiebung des S_0 - S_1 -Übergangs bei $\Delta\lambda/\lambda = 0.007$ [112]. In den Dimeren können durch die kleinen Abstände zwischen den DTE-Einheiten potentiell die Dipole der DTE-Chromophore koppeln.

Ausgehend von Benzoesäure-Dimeren [113] erfolgt eine Abschätzung des Abstandes zwischen den Thiophen-Ringen von zwei benachbarten DTE-Molekülen. Die Abschätzung ergibt eine Distanz von ca. 0.6 nm. Über die bei Irie *et al.* angegebene Geometrie der DTE-Moleküle wird die Zentrums-Zentrums-Distanz zwischen den funktionalen Einheiten im DTE-Dimer mit 1.3 nm abgeschätzt [77]. Sowohl o- als auch c-DTE besitzen im elektronischen Grundzustand permanente Dipolmomente der Größenordnung 1 – 2 Debye [114]. Die Wechselwirkungsenergie zwischen zwei Dipolen ist $E_{DD} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{p_1 p_2}{r_{12}^3} - 3 \frac{(r_{12} p_1)(r_{12} p_2)}{r_{12}^5} \right)$. Unter der Annahme, dass der Verbindungsvektor zwischen den Dipolen r_{12} senkrecht auf deren Dipolmomenten p_1 und p_2 steht, verschwindet die Projektion der beiden vektoriellen Größen r_{12} und p_1 bzw. r_{12} und p_2 im zweiten Term der Gleichung. Bei einer Molekülseparation in den Dimeren von 1.3 nm erhält man eine Wechselwirkungsenergie der Dipole von $E_{DD} \sim 5 \text{ cm}^{-1}$.

Die Übergangsdipolmomente können ebenso koppeln. Aus der fundamentalen Absorption (S_0 - S_1) des c-DTE wird das Übergangsdipolmoment dieses Überganges aus den Absorptionsdaten extrahiert (vgl. Kap. 3.1.1.1): Das Übergangsdipolmoment des c-DTE S_0 - S_1 Überganges beträgt 4.3 Debye. In der Punktdipolnäherung und mit einer in-line Anordnung der Dipole beträgt die spektrale Verschiebung bei der oben angenommenen Molekülseparation 40 cm^{-1} (1.5 nm). Die Berechnung der Verschiebung der Energie ΔE erfolgte nach [115, 116]:

$$\Delta E = \frac{2|\mu|^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r R^3}, \quad (4.4)$$

wobei μ das Übergangsdipolmoment, ϵ_r die relative Dielektrizitätszahl des Lösungsmittels ($\epsilon_r = 2.2$ für CCl_4 [117]) und R den Abstand der Dipole bezeichnet. Die eben genannten Werte stellen ein oberes Limit dar: Nach Arbeiten von Ottiger *et al.* werden bei der Vernachlässigung der vibronischen Struktur der elektronischen Absorptionsbanden mit dem eben angewandten Ansatz die Werte für die Dipolmomente um Faktoren zwischen 10 und 40 überschätzt [118, 119]. Damit kann ein die Absorptions- und Emissionsspektren bestimmender Einfluss der Kopplung der permanenten und der Übergangsdipolmomente im vorliegenden Fall vernachlässigt werden.

Bei Konzentrationen der Monomerlösung von 40 mM erhält man für die Abstände der Dimere untereinander ($[\text{DTE}_2] = 20 \text{ mM}$) Werte von $\sim 8 \text{ nm}$. Die Solvatationshülle um die einzelnen Dimere enthält ca. 500 Lösungsmittelmoleküle, welche die Wechselwirkung zwischen den Dimeren abschirmen. Durch den großen Abstand der Dimere, die Solvatationshülle und über die gleiche Argumentation wie oben, ist somit eine Dipol-Dipol Kopplung zwischen einzelnen Dimeren nicht relevant.

Durch den Überlapp des o-DTE Fluoreszenzspektrums mit dem c-DTE Absorptionsspektrum und den durch die Wasserstoffverbrückung geringen Abstand der Chromophore in den Dimeren ($\sim 1.3 \text{ nm}$) besteht weiterhin die Möglichkeit eines strahlungslosen, Förster-artigen Energietransfers. Eine Abschätzung des Förster-Radius für ko-planare Chromophore ergibt hier $R_0 = 1.3 \text{ nm}$, was dem abgeschätzten Abstand zwischen zwei Chromophoren im Dimer

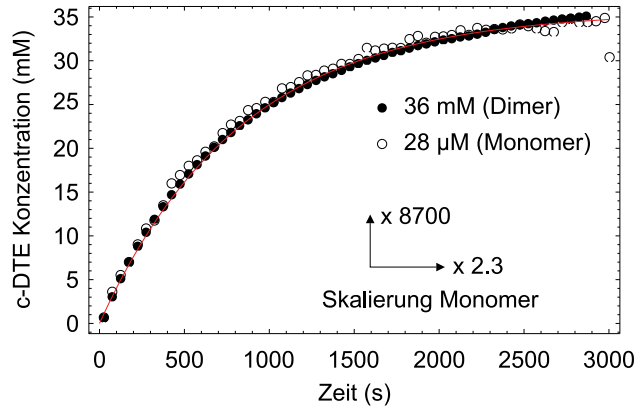


Abbildung 4.18: Kinetik der o-c-Photokonversion des DTE für hohe Konzentrationen (Dimer, schwarz, 36 mM) und geringe Konzentrationen (Monomer, weiß, 28 μ M). Die rote Linie zeigt eine Kurvenanpassung an die Dimerkonzentration. Die Monomerdaten wurden mit den im Diagramm angegebenen Faktoren skaliert (s. Text).

entspricht [58, 120]. Damit sollte die Wahrscheinlichkeit eines resonanten Energieübertrages bei 50% liegen und ein signifikantes Bleichen der o-DTE Fluoreszenz auftreten. Die Fluoreszenzquantenausbeuten der Dimer- und Monomerlösung sind im Rahmen der Messgenauigkeit identisch. Der für das Monomer ermittelte Wert beträgt $QY_{o-DTE} = QY_{mon} = 3.2 \cdot 10^{-4}$. Für die Dimerfluoreszenz wurde eine Quanteneffizienz von $QY_{dim} = 2.9 \cdot 10^{-4}$ ermittelt. Die Reaktionseffizienz der Ringschlussreaktion der DTE-Dimere wurde untersucht und mit der Ringschlußkinetik der Monomere verglichen. In Abbildung 4.18 sind die aktinometrischen Transienten für eine hoch- und eine niedrigkonzentrierte DTE Lösung gezeigt (36 mM, 28 μ M). Der in der Abbildung angegebenen Skalierungsfaktor in Ordinateenrichtung ergibt sich aus einer Angleichung der Signalintensitäten der Transmissionen in den Experimenten. Die Skalierung in Abszisse resultiert aus der Umrechnung der zum Schalten verwendeten Leistungsdichten und der Skalierung auf einen äquivalenten Wert. Die Leistungsdichte des Schaltstrahles im Fall der Monomere betrug 140 μ W/cm². Im Fall der Dimere wurde das Experiment bei einer Leistungsdichte des Schaltstrahles von 61 μ W/cm² durchgeführt. Die vor der Angleichung der Datenpunkte vorgenommene Bestimmung der Isomerisationseffizienzen führt für das Monomer auf einen Wert von $\eta_{o \rightarrow c}^{mon} \sim 0.36$. In Abb. 4.18 ist außerdem die Anpassung des kinetischen Modells an die Daten der Lösung der Dimere gezeigt. Die so ermittelte Schalteffizienz beträgt $\eta_{o \rightarrow c}^{dim} \sim 0.38$. Es wurde weder ein Absinken der Fluoreszenzausbeute in der Dimerlösung, noch ein Ansteigen der Reaktionsausbeute der Ringschlussreaktion beobachtet. Damit spielt in den untersuchten Dimeren ein Energieübertrag eine untergeordnete Rolle.

5 Zinkoxid-Hybridsysteme

5.1 Allgemeiner Überblick

5.1.1 Kristallstruktur und Wachstum von Zinkoxid

Zinkoxid ist ein Metalloxid aus der Gruppe der II-VI-Halbleiter. Es existieren Modifikationen in der Wurtzit-, metastabilen Zinkblende- und Steinsalzkonfiguration, wobei sich letztere erst unter hohen hydrostatischen Drücken (~ 9 GPa) ausbildet [121–124]. Die energetisch günstigste und damit am weitesten verbreitete Modifikation ist die Wurtzit-Struktur (vgl. Abb. 5.1(A)), in welcher auch die in dieser Arbeit untersuchten Proben vorliegen.

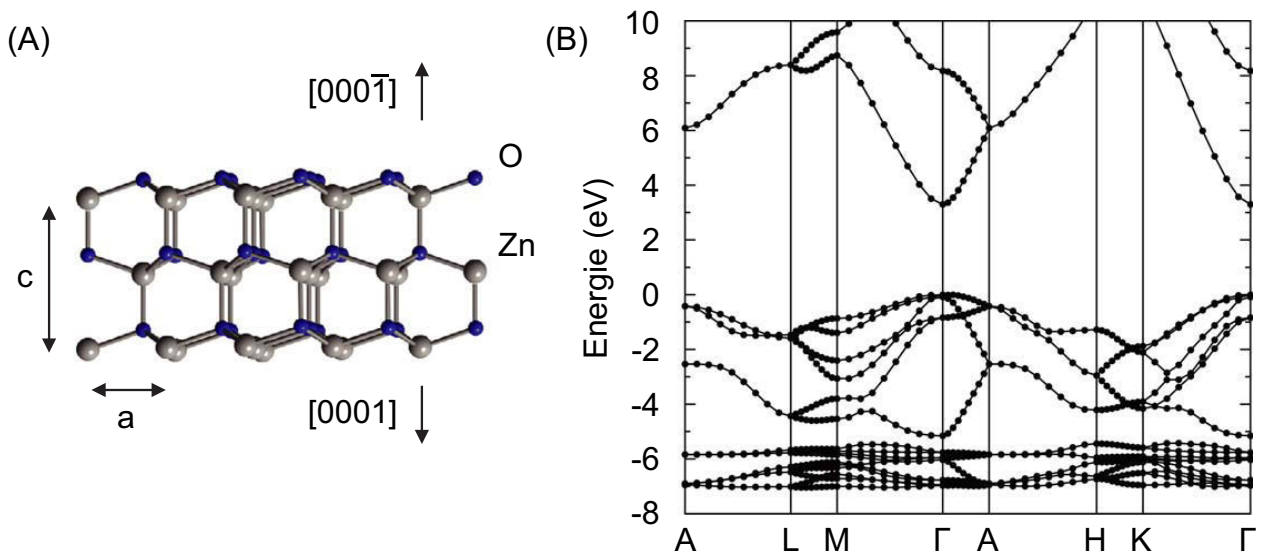


Abbildung 5.1: (A): Kristallstruktur von ZnO (Wurtzit-Konfiguration) mit den Gitterparametern c und a . Sauerstoffatome sind in der Darstellung blau, Zinkatome grau gekennzeichnet. Die polare $[000\bar{1}]$ (O-terminiert) Kristallfacette zeigt nach oben. (B): Reduziertes Zonenschema der Bandstruktur von ZnO. Die Energie des Valenzbandminimums wurde auf Null gesetzt. Abbildung ähnlich [125].

Die Wurtzit-Struktur gehört zur C_{6v} Symmetriegruppe und damit zur Gruppe der hexagonalen Kristallsysteme. Die Strukturparameter der Wurtzit-ZnO-Modifikation sind $c = 0.521$ nm und $a = 0.325$ nm [126]. Die Struktur weist keine Inversionssymmetrie bezüglich Spiegelungen an Ebenen senkrecht zur c -Achse auf und prägt dem Kristall piezoelektrische und pyroelektrische Eigenschaften auf [127–129]. Eine weitere Eigenschaft von Wurtzit-ZnO ist die Ausprägung der polaren Kristallflächen $[0001]$ (Zn-terminiert) und $[000\bar{1}]$ (O-terminiert). Das Wachstum von ZnO kann auf verschiedene Weise erfolgen. Für das Wachstum von Volumenkristallen eignet sich das hydrothermale Wachstum, wobei hier gesintertes ZnO in eine wässrige Lösung aus Kaliumhydroxid und Lithiumhydroxid bei Drücken um 70 – 100 MPa

und Temperaturen um 300 – 400 °C verbracht wird [130]. Auf der Grundlage von einkristallinen ZnO-Kristallisationskeimen kann dann ein Kristallwachstum erfolgen. Durch die Verwendung von Kaliumhydroxid und Lithiumhydroxid weisen die hydrothermal gewachsenen Kristalle jedoch Verunreinigungen mit Lithium und Kalium auf. Typische Defektkonzentrationen bei dieser Art des Wachstums liegen für ZnO mit Ladungsträgermobilitäten um $\sim 170 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ in der Größenordnung $\sim 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ [131]. Für das Wachstum von dünnen Schichten bieten sich Methoden der physikalischen Gasphasenabscheidung an, zu welchen auch die radikalische Molekularstrahlepitaxie (*radical source molecular beam epitaxy*, RSMBE) gehört. Die Ausgangsstoffe der bei der RSMBE sind Zn und O_2 . Das Zink wird in einer Effusionszelle verdampft. Ein z.B. durch eine Radiofrequenzplasmaquelle erzeugter Strom von Sauerstoffradikalen wird auf ein Substrat gerichtet, auf dem sich das Zn niederschlägt und bildet dort ZnO [130]. Typische Ladungsträgermobilitäten liegen hier bei $\sim 120 \text{ cm}^2/\text{Vs}$. Die Defektdichten in diesen MBE-gewachsenen Schichten werden in der Literatur mit $\lesssim 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ angegeben [132, 133]. Ähnlich wie in anderen Verbindungshalbleitern, wie z.B. GaN oder GaAs, kann die Bandlückenenergie von ZnO gezielt durch das Einbringen von Fremdstoffen in den Kristall modifiziert werden. Eine Beimengung von Magnesium bewirkt eine Verschiebung der Bandlückenenergie zu höheren Energien, während eine Legierung mit einer Beimengung von Cadmium eine Verschiebung der Bandlücke zu niedrigeren Energien hervorruft [134–136].

5.1.2 Optische Eigenschaften von Zinkoxid

Zinkoxid weist bei Raumtemperatur eine große direkte elektronische Bandlücke von $E_g \sim 3.3 \text{ eV}$ auf [24–26]. Die Ergebnisse einer Bandstrukturrechnung sind in Abb. 5.1(B) dargestellt [125]. Im Zentrum des Zonenschemas am Γ -Punkt, befindet sich die Bandlücke. Am Valenzbandmaximum erkennt man ein Zusammenlaufen von 3 Bändern, von denen zwei entartet sind. Die entarteten Bänder werden als Leichtloch- und Schwerlochband bezeichnet. Das dritte Band ist das Split-Off-Band. Bei Temperaturen um $\sim 290 \text{ K}$ wird die ZnO-PL in der Nähe der Bandkante von der strahlenden Rekombination des freien Exzitons (FX) dominiert (vgl. Kap. 2.2). Die Bindungsenergie des FX beträgt $E_b = 60 \text{ meV}$ [18–23], was etwa der 2.3-fachen thermischen Energie $k_B T$ bei $T = 290 \text{ K}$ entspricht. Das Maximum der Rekombinationsenergie des FX bei Raumtemperatur liegt mit den oben genannten Werten bei $E_{FX}^{RT} = E_g - E_b = 3.24 \text{ eV}$. Durch die Schwerpunktbewegung des FX sind bei Raumtemperatur nur LO-phononenassistierte Rekombinationen möglich. Typische Spektren der PL eines ZnO-Volumenkristalles für verschiedene Temperaturen sind in Abb. 5.2 dargestellt [137].

Im niederenergetischen Ausläufer der in Abb. 5.2(A) gezeigten Kurve (b) sind Phononenreplika des LO-Zweiges zu erkennen. Der energetische Abstand dieser Replika beträgt $\sim 72 \text{ meV}$ [22, 137, 138]. Das Maximum einer weiteren Tieftemperatur-PL-Bande bei ist bei Emissionsenergien von $\sim 2.5 \text{ eV}$ zu finden. In Abb. 5.2(B) wird diese PL als “*Green band*” bezeichnet [137]. Die “grüne” PL wird sowohl in Volumenkristallen als auch an Dünnschichtsystemen und an Nanostrukturen beobachtet [139–145]. Der genaue Ursprung dieser PL wird kontrovers diskutiert. Einerseits wurde die Lumineszenz auf Verunreinigungen der ZnO-Kristalle mit Kupfer zurückgeführt [141, 142]. Alivov *et al.* beispielsweise interpretieren Kupfer als Substituenten für Zink. In den Kristall eingebautes Kupfer ist nach dieser Interpretation eine isoelektrische Störstelle und kann damit im Kristall sowohl als Donor als auch als Akzeptor wirken und damit als Ursache für die grüne PL angesehen werden [142]. Alternativ wurden Kristallvakanzten als Ursprung der PL bei $\sim 2.5 \text{ eV}$ diskutiert [139, 140, 145]. In

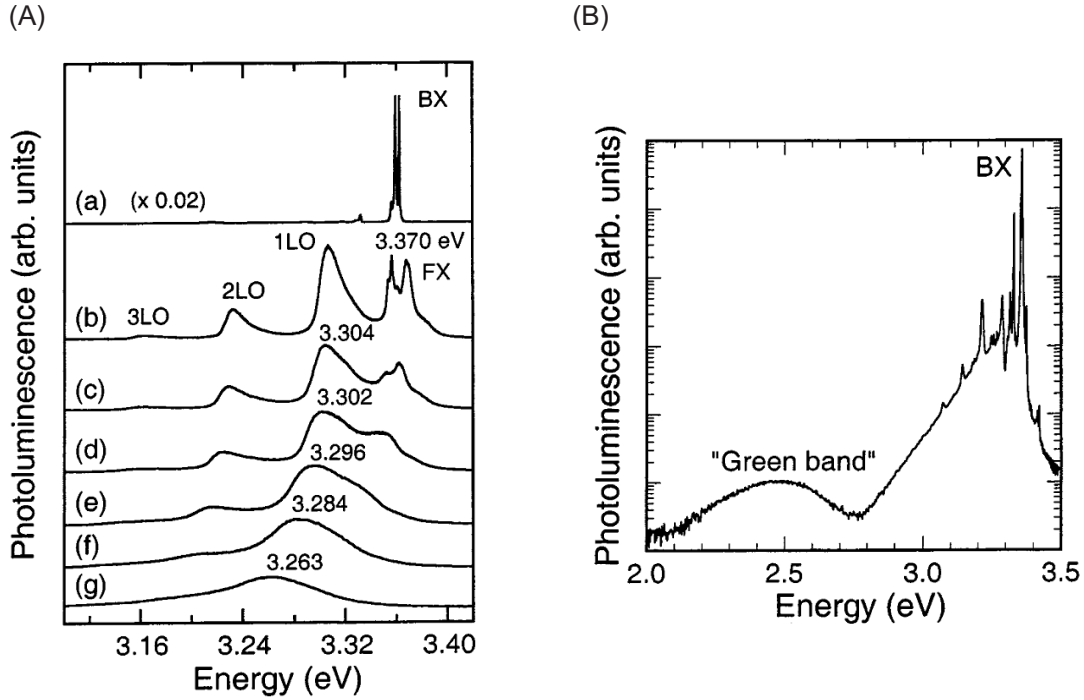


Abbildung 5.2: (A): Photolumineszenz eines ZnO Volumenkristalls für verschiedene Temperaturen. (a) 4.8 K Die scharfen Linien sind gebundenen Exzitonen zugeordnet (*bound exciton*, BX). Die Bezeichnung BX in der Abbildung entspricht der Bezeichnung DX im Fließtext.; (b) 100 K; (c) 130 K; (d) 160 K; (e) 200 K; (f) 240 K; (g) 290 K. In Kurve (b) sind deutlich LO-Phononenreplika zu erkennen. In Kurve (g) erkennt man die phononenassistierte Emission des FX. (B): Photolumineszenzspektrum eines ZnO Volumenkristalls bei 4.8 K. Die Bezeichnung BX in der Abbildung entspricht der Bezeichnung DX im Fließtext dieser Arbeit. Die als “*Green band*” bezeichnete Bande wird Störstellen im ZnO-Kristall zugeordnet. Einzelheiten s. Text. (A) und (B) aus [137].

zwei Studien von Leiter *et al.* werden Optische-Magnetresonanz- und temperaturabhängige PL-Experimente für eine Interpretation herangezogen [139, 140]. Die Interpretation der Ergebnisse deutet hier auf eine Sauerstoff-Vakanz als Ursache für die “grüne” PL-Bande hin. Im Gegensatz zur FX-dominierten PL bei Temperaturen > 100 K (vgl. Abb. 5.2(A)) nimmt die FX Emission bei tiefen Temperaturen bis zum Erlöschen ab, was mit der Bindung der Exzitonen an Defekte zu erklären ist: Die thermische Energie der FX reicht nicht mehr aus, um Störstellenpotentiale zu überwinden. Bei tiefen Temperaturen bilden sich eine Reihe von spektral scharfen exzitonischen Linien im Energiebereich zwischen 3.358 eV und 3.368 eV aus. Diese Linien werden verschiedenen an (neutrale) Donatoren und Akzeptoren gebundenen Exzitonen zugeordnet und im Rahmen dieser Arbeit als DX bezeichnet [146–148]. An ZnO-Nanostrukturen, wie z.B. Quantendrähten (quasi-1-dimensional), wurde bei tiefen Temperaturen ein weiterer Zustand bei Rekombinationsenergien zwischen ~ 3.364 eV und ~ 3.368 eV beobachtet, welcher an der Oberfläche dieser Strukturen vermutet wird [20–22, 149–151]. Durch das große Oberflächen-Volumen-Verhältnis dieser Nanostrukturen fällt den Oberflächeneigenschaften mehr Gewicht zu als in Volumenkristallen. Für als sphärisch angenommene Quantenpunkte z.B. skaliert das Oberflächen-zu-Volumen-Verhältnis wie $3/r$, wobei r den Radius der Nanopartikel bezeichnet. Die mit der Oberfläche assoziierten Zustände werden als „surface excitons“ (SX) bezeichnet. Die räumliche Lokalisierung des SX an

der Oberfläche bzw. oberflächennahen Schichten der Halbleiterstrukturen wird von Studien belegt, die den Einfluss von gezielten Modifikationen der Oberfläche auf das SX beschreiben [21, 149, 151, 152]. Dazu zählen Beobachtungen zur Intensitätsvariation der SX-Lumineszenz bei verschiedenen Oberflächen-zu-Volumen-Verhältnissen von Quantendrähten [152], die Modifikation der Kristalloberfläche durch die Bestrahlung mit Ionen [21] sowie Modifikation der Kristalloberflächen durch die Bedeckung und Einbettung mit verschiedenen Polymeren [151]. Zum Beispiel führt die Bedeckung der ZnO-Nanostrukturen mit Polymeren zu einer Intensivierung des SX, unabhängig vom verwendeten Polymer [151]. Die Autoren vermuten eine Deaktivierung von Defekt-Zentren durch die Polymer-Modifikationen der Oberfläche, so dass eine potentielle Dissoziation oberflächennaher Exzitonen durch defekt-verursachte Felder in einem geringeren Umfang erfolgt als in uneingebetteten Strukturen. Das Resultat dessen ist ein Anstieg der Lumineszenzintensität.

Neben Arbeiten zur Untersuchung des SX an den beschriebenen Nanomaterialien findet sich eine Publikation, in welchen das SX auch an unpolaren Kristallfacetten von ZnO-Volumenkristallen beobachtet wurde [153]. In einer Arbeit von Travnikov *et al.* wurde ein ZnO-Einkristall längs der *c*-Achse (unpolare Oberfläche) in flüssigem Helium gespalten und die PL an dieser Oberfläche gemessen [153]. Dieses Vorgehen bietet eine von Verunreinigungen und Adsorbaten freie Spaltfläche. Bei PL-Messungen direkt nach der Spaltung der Kristalle beobachteten die Autoren die für ZnO-Volumenmaterialien typische Lumineszenz. Setzten sie den Kristall jedoch der Raumluft aus und wiederholten die Messungen, konnten sie im Emissionsspektrum die dem SX typische Signatur beobachten. Die Autoren beobachteten, dass die SX-Emission sehr sensibel auf Veränderungen an der Kristalloberfläche reagiert und schließen daraus, daß das SX-Exziton in bzw. nahe der Kristalloberfläche lokalisiert ist. Ein weiteres Indiz für die adsorbatbedingte Lokalisierung der SX an der Oberflächen wurde in Bestrahlungsexperimenten der ZnO-Proben mit nicht-resonanter optischer Anregung gefunden [153]. Die Bestrahlung vermindert die Zahl der SX-Zentren bzw. Adsorbate und damit die Intensität der SX-exzitonischen Rekombination.

Ein komplementärer bei der Bestrahlung von ZnO-Nanostrukturen auftretender Effekt wurde in einer Arbeit von Biswas *et al.* beschrieben [149]. In dieser Studie wächst die SX-Emissionsintensität in Abhängigkeit von der Bestrahlungsdauer an. Die Schlussfolgerung aus diesem Verhalten und ergänzenden Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie-Experimenten ist, daß eine Stabilisierung des SX-Zustandes durch OH-Gruppen enthaltende molekulare Spezies hervorgerufen wird. Die Gemeinsamkeit dieser Arbeiten besteht in der Sensitivität der SX-Emission auf Bestrahlung mit UV-Licht und stützt die Schlussfolgerung einer adsorbatbedingten Aktivierung des SX.

In der Arbeit von Travnikov *et al.* wird für die Rekombinationswellenlänge des SX ein Wert von 3.368 eV (368.15 nm) bei einer Breite von 3.5 eV angegeben [153]. In der Studie von Biswas *et al.* wurde für das SX eine Emissionsenergie von 3.367 eV bei einer Breite von 5 meV bestimmt [149].

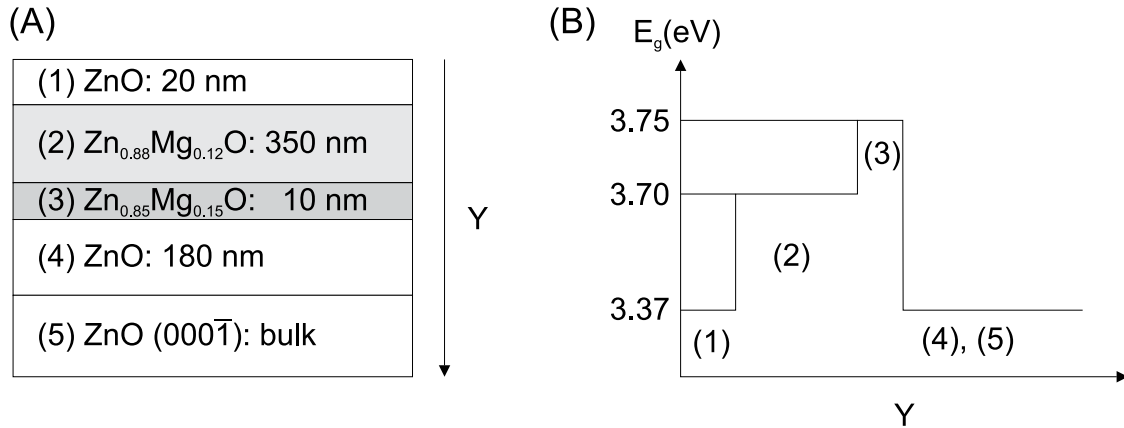


Abbildung 5.3: (A): Aufbau der ZnO/ZnMgO-Struktur mit einer 20 nm starken aktiven Schicht (1). (2): Absorptionsbarriere (350 nm), (3): Energetische Barriere (10 nm), (4): Strukturpufferschicht (180 nm), (5): [000 $\bar{1}$]-Substrat (Volumenkristall). (B): Schema der Bandkantenenergie der Schichten der Heterostruktur. Die Abbildungen sind nicht maßstabsgerecht.

5.2 Aufbau der Hybridsysteme

5.2.1 ZnO-Dünnsfilm

Für die Untersuchungen wurde ein ZnO-Dünnsfilm-Probensystem konzipiert, welches Volumenkristall-Eigenschaften mit einem hohen Oberflächen-zu-Volumen-Verhältnis verbindet. Eine schematische Darstellung dieser Halbleiterstruktur ist in Abb. 5.3(A) gezeigt. Die Heterostruktur besteht aus einem System verschiedener ZnO/ZnMgO-Schichten, welche mit Radical Source Molecular Beam Epitaxy (RSMBE) hergestellt wurden. Genauere Informationen zum Wachstum bzw. Wachstumsprozess ähnlicher Strukturen findet man in Ref. [135]. Die Wahl des Substrates (ZnO-Einkristall [000 $\bar{1}$ -cut, CrysTec) und das Wachstum der Schichten der Heterostruktur aus ZnO bzw. ZnO-Legierungen gewährleistet einen ZnO-pseudomorphen Charakter der aktiven Schicht (1). Das Wachstum der Struktur wurde *in situ* über Reflection High Energy Electron Diffraction (RHEED) überwacht. Die Dickenvariation der Schichten beträgt ca. 5%, was sich im Falle der aktiven Schicht in einer Variation des Photolumineszenzsignals von 2% äußert.¹

Die aktive Schicht der Probenstruktur (Abb. 5.3 (A, B): (1)) besteht aus pseudomorph gewachsenem ZnO mit einer Dicke von 20 nm. Die Schichtdicke ist hinreichend groß, um bei einem Exziton-Bohr-Radius der gebundenen Exzitonen von $a_E \sim 2$ nm [126] keine durch einen räumlichen Einschluss bedingten Effekte zu verursachen. Die aktive Schicht gewährleistet bei einer Anregungsenergie von 3.81 eV (325 nm) und einem Absorptionskoeffizienten von $\sim 10^5 \text{ cm}^{-1}$ [154] eine Absorption von $\sim 20\%$ des Anregungslichtes. Die Anregung des ZnO-Substrates wird mit einer 350 nm dicken Absorptionsbarriere aus $\text{Zn}_{0.88}\text{Mg}_{0.12}\text{O}$ (Abb. 5.3(A, B) (2), $E_g \sim 3.7$ eV) verhindert, welche eine Absorption des durch die aktive Schicht transmittierten Anregungslichtes (3.81 eV) von $\sim 98\%$ gewährleistet. Der Transport von Ladungsträgern in die tieferen Schichten bzw. das Substrat wird verhindert, indem mit der dritten Schicht (Abb. 5.3(A, B) (3), 10 nm) eine energetische Barriere gewachsen wurde. Die Materialzusammensetzung hier ist $\text{Zn}_{0.85}\text{Mg}_{0.15}\text{O}$, was eine Bandlücke von ca. $E_g \sim 3.75$ eV erzeugt. Die in Abb. 5.3(A, B) mit (4) bezeichnete Schicht ist eine 180 nm dicke ZnO-Struk-

¹, ², ³ pers. Kommunikation S. Blumstengel, Institut für Physik, Humboldt-Universität zu Berlin

turpufferschicht, welche eine Verschleppung von strukturellen Defekten aus dem Substrat (Abb. 5.3(A, B) (5)) in die epitaktischen Schichten verhindert. Die zur Herstellung der Struktur verwendete Wachstumstechnik bietet eine hohe Qualität der aktiven Schicht mit typischen Defektdichten in der Größenordnung $\sim 10^{17} \text{ cm}^{-3}$.²Neben der Heterostruktur mit einer aktiven Schicht von 20 nm wurden außerdem Strukturen mit aktiven Schichten einer Dicke von 10 nm gewachsen. Die $[000\bar{1}]$ Topographie der Oberflächen der RSMBE gewachsenen Proben wurde durch rasterkraftmikroskopische Messungen bestimmt. Die Proben zeigen eine glatte, von einzelnen Monoschichtstufen durchzogene Oberflächenmorphologie.³Nach dem Wachstum der Proben wurden diese geschnitten und unter einer Stickstoff-Schutzatmosphäre gelagert.

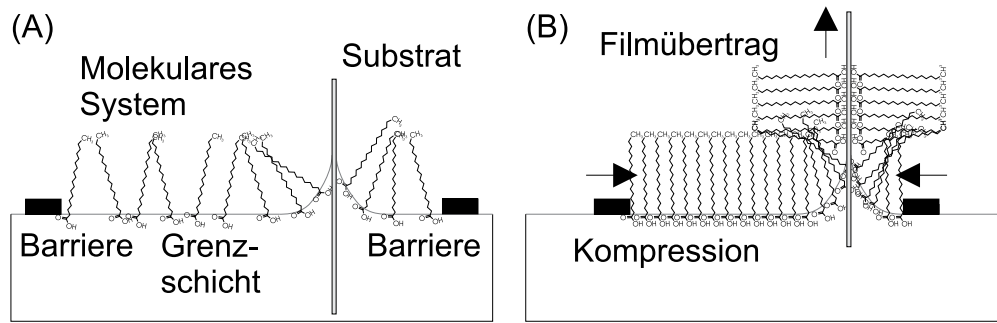


Abbildung 5.4: Schema der LB-Technik. (nicht maßstabgerecht) (A) Zustand der gespreiteten molekularen Schicht vor der Film-Kompression und dem Übertrag. Der molekulare Film liegt in einer ungeordneten quasi-2-dimensionalen Gasphase auf der Trägerflüssigkeit vor. (B) Kompression und Übertrag der molekularen Schicht. Der hoch geordnete molekulare Film liegt als quasi-2-dimensionaler Festkörper vor.

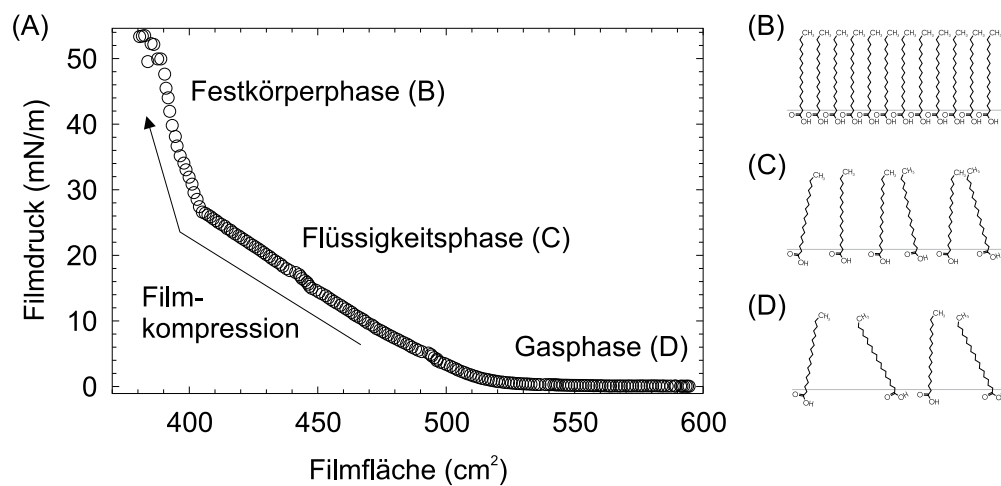


Abbildung 5.5: (A): LB-Isotherme eines Stearinsäure-LB-Filmes. Mit fallender Filmfläche findet eine isotherme Kompression des LB-Filmes statt. (B): Festkörperphase des LB-Filmes. (C): Flüssigkeitsphase des LB-Filmes. (D): Gasphase des LB-Filmes.

5.2.2 Langmuir-Blodgett-Funktionalisierung

Die Langmuir-Blodgett-Technik (LB) ist eine Methode zur Beschichtung von Substraten mit Mono- und Multilag verschiedenster molekularer Systeme [155, 156]. Es wurde gezeigt, dass sich LB-Filme aus z.B. Fettsäuren, oberflächen-funktionalisierten Nanopartikeln, Fullerenen oder Farbstoffen herstellen lassen [155–159]. Das generelle Vorgehen dabei ist, die zur Beschichtung vorgesehenen Systeme auf einer Trägerflüssigkeit abzuschneiden (spreiten), nach der Abscheidung eventuelle Lösungsmittel aus dem auf der Flüssigkeit abgeschiedenen System verdampfen zu lassen (Abb. 5.4(A)), den Film zu komprimieren und isobar den Übertrag auf ein Substrat durchzuführen (Abb. 5.4(B)).

Trägt man die auf der Flüssigkeit abgeschiedene Filmfläche gegen den Druck des Filmes auf, erhält man eine sogenannte LB-Isotherme. Eine typische LB-Isotherme für Stearinsäure ist in Abb. 5.5 dargestellt. Aus der LB-Isotherme lassen sich der Aggregatzustand des molekularen Filmes und bei Kenntnis des Volumens und der Konzentration der gespreite-

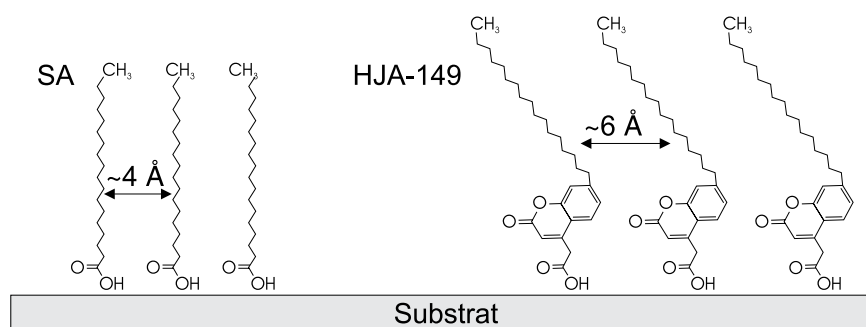


Abbildung 5.6: Schema der mit Stearinsäure (SA) und HJA-149 LB-Modifizierten ZnO-Heterostruktur. Die Abbildung ist nicht maßstabsgerecht.

ten Lösung die Bedeckungsdichte des zu übertragenden Systems auf dem Substrat ableiten. Bei großen Flächen und geringen Drücken findet man das zum Übertrag vorgesehene System auf dem Flüssigkeitsfilm in einer 2-dimensionalen gasartigen Phase vor (Abb. 5.5(D)). Durch eine Kompression des Films, d.h. eine Verringerung der Fläche des Films, steigt der Druck in der molekularen Schicht an und der Film unterliegt ab einem bestimmten Druck einem Phasenübergang in eine 2-dimensionale flüssige Phase (Abb. 5.5(C)). Weitere Kompression führt zum Übergang in eine feste 2-dimensionale Phase (Abb. 5.5(B)). Bei einer weiteren Verringerung der Fläche in der festen Phase kann es je nach Molekülsystem zu Umordnungen und Phasenübergängen innerhalb der festen Phase kommen [160, 161], bevor nach dem Erreichen eines kritischen Druckes der Kollaps des LB-Films erfolgt, in welchem die molekulare Monolage zerstört wird. Beim Übertrag der molekularen Schichten auf die ZnO-Strukturen wurde darauf geachtet, dass sich die Moleküle der LB-Filme in der festen Filmphase befanden. Die ZnO-Substrate wurden vor dem Übertrag der Moleküle gereinigt. Dazu wurde ein radiofrequenz-generiertes Luft-Plasma bei einem Druck von 3.5 mbar und einer mittleren Radiofrequenz-Leistung von 30 W über den Zeitraum von 1 min verwendet. Als Trägermedium für den molekularen Film nach dem Spreiten wurde bei den Film-Überträgen deionisiertes Wasser mit einem spezifischen Widerstand von 18 MΩcm verwendet. Alle hier zur LB-Filmherstellung verwendeten amphiphilen molekularen Systeme verfügen über eine Carboxylgruppe (hydrophil). Der hydrophobe Teil der molekularen Spezies war in allen Fällen ein langkettiger Alkylrest mit einer Anzahl von Kohlenstoffatomen $n_C \geq 16$.

Die zur Funktionalisierung der ZnO-Dünnschichten eingesetzten molekularen Spezies sind Stearinsäure (SA, 98.5%, $C_{17}H_{35}COOH$, Sigma Aldrich) und ein speziell für die Anwendung der Langmuir-Blodgett-Technik synthetisiertes Coumarinderivat (HJA-149, 7-Octadecyloxy-coumarin-4-acetic acid, $C_{28}H_{43}O_3COOH$, vgl. Abb. 5.6).⁴ Die aus den Isothermen abgeleitete Flächendichte der SA-Moleküle von $\sim 5.5 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ entspricht einem intermolekularen Abstand von etwa 0.4 nm. Die Bedeckungsdichte der HJA-149 Moleküle auf Probe beträgt $\sim 3 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-2}$. Der Abstand zwischen den Molekülen beträgt hier $\sim 0.6 \text{ nm}$. Um Referenzmessungen an unbeschichteten Substraten durchführen zu können, wurde etwa die Hälfte der Oberfläche der jeweiligen Proben nicht beschichtet. Tabelle 5.1 zeigt eine Liste der verwendeten Proben.

Im Gegensatz zu der bei den im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Anregungsenergien von 3.54-3.81 eV optisch inaktiven Stearinsäure zeigt das Coumarin-Derivat HJA-149 eine Fluoreszenz. In Abb. 5.7(A) sind das Absorptions- und Fluoreszenzspektrum des Standard-Laserfarbstoffes Coumarin-120 gezeigt. In Abb. 5.7(B) sieht man die Absorption und Fluoreszenz

⁴M. Paetzel, AG S. Hecht, Institut für Chemie, Humboldt-Universität zu Berlin

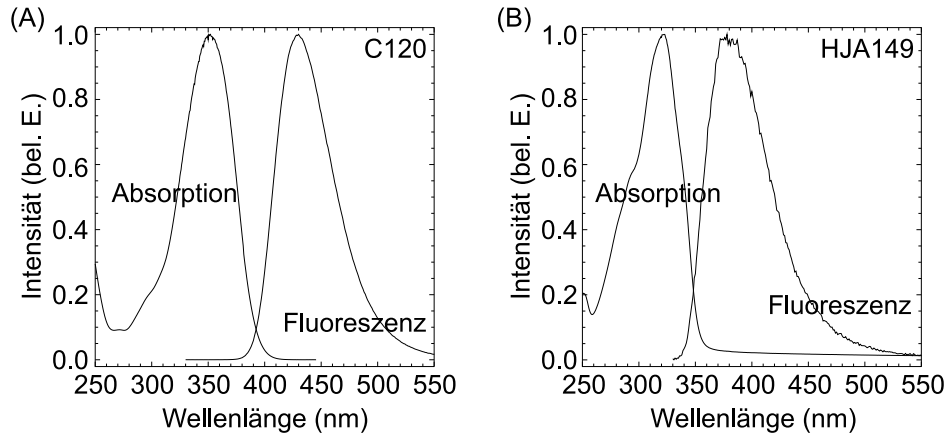


Abbildung 5.7: (A): Normierte Absorptions- (durchgehende Linie) und Fluoreszenzspektren (gebrochene Linie) von Coumarin-120. (B): Normierte Absorptions- (durchgehende Linie) und Fluoreszenzspektren (gebrochene Linie) von HJA-149.

reszenz des HJA-149. Durch die Modifikationen des HJA-149-Coumarins mit einem langkettigen Alkylrest und einer Carboxylgruppe sinkt die Quantenausbeute des HJA-149 im Vergleich zu Coumarin-120 ($QY_{C120} = 15\%$) drastisch ab [162]. Die durch den Vergleich mit Coumarin-120 ermittelte Quanteneffizienz des HJA-149 beträgt $QY_{HJA149} = 0.23\%$. Für die Bestimmung der Quantenausbeute des HJA-149 wurde ein von Crosby *et al.* vorgeschlagene Vergleichsschema angewandt [163]. Dabei werden Absorption und Emission eines bekannten Farbstoffes mit der Absorption und Emission der zu charakterisierenden Substanz verglichen. Damit ergibt sich die Quanteneffizienz des HJA-149:

$$QY_{HJA149} = QY_{C120} \cdot \frac{A_{C120}(\lambda_{exc})}{A_{HJA149}(\lambda_{exc})} \frac{D_{HJA149}}{D_{C120}} \left(\frac{n_{HJA149}}{n_{C120}} \right)^2 \quad (5.1)$$

Dabei sind $A_{HJA149/C120}$ die Absorptionskoeffizienten der jeweiligen Spezies bei der Anregungswellenlänge λ_{exc} . Die $D_{HJA149/C120}$ repräsentieren die Integrale der jeweiligen Fluoreszenzen. Der letzte Term der Gleichung beinhaltet die Brechungsindizes $n_{HJA149/C120}$ der Lösungsmittel der Stoffe.

Tabelle 5.1: Auflistung der untersuchten ZnO-Systeme und deren Eigenschaften. HT: Hydrothermales Wachstum; MBE: Molecular Beam Epitaxy; SA: Stearinsäurebeschichtung; HJA149: HJA149-Beschichtung; Ladungsträgerkonzentrationen von HT Kristallen und MBE Schichten liegen um $\sim 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ [131, 132]

Probe	Eigenschaft
ZnO0001	Crystek ZnO [000 $\bar{1}$] Volumenkristall, poliert, HT
ZnO1393	10 nm ZnO Dünnschicht, MBE
ZnO1279	20 nm ZnO Dünnschicht, MBE
ZnO1279-SA	20 nm ZnO Dünnschicht, MBE, SA
ZnO1279-HJA	20 nm ZnO Dünnschicht, MBE, HJA149

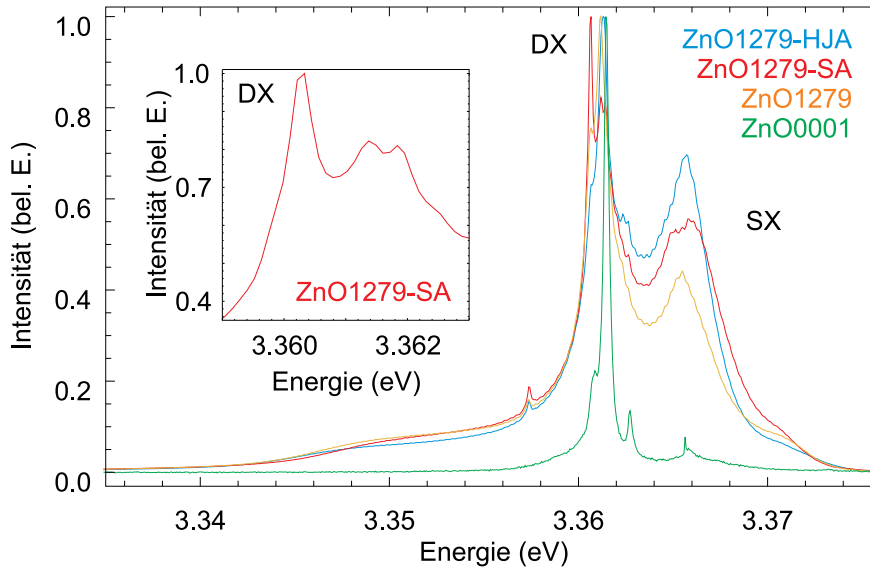


Abbildung 5.8: Tieftemperatur-PL der ZnO-Dünnschichtsysteme (ZnO1279-HJA, ZnO1279-SA, ZnO1279) und eines ZnO-Volumenkristalles (ZnO0001) bei $T \sim 10$ K. Bei den Dünnschicht-Proben werden die Spektren von einem breiten Hintergrund durchgezogen (3.35-3.37 eV). In der Vergrößerung ist die Feinstruktur des DX (ZnO1279-SA) abgebildet, welche auf an verschiedene Defekte gebundene Exzitonen zurückzuführen ist.

5.3 Ergebnisse

5.3.1 Stationäre PL-Spektroskopie von SX und DX

Die Photolumineszenz-Experimente wurden, sofern nicht anders angegeben, bei tiefen Temperaturen durchgeführt ($T \leq 10$ K). Die Photon-Energie der Dauerstrichanregung lag bei 3.81 eV. Die zur Messung der PL verwendeten Techniken sind in Kapitel 3 beschrieben. In Abb. 5.8 ist die Tieftemperatur-PL der in Kapitel 5.2.2 beschriebenen ZnO-Proben gezeigt. Das Spektrum der photoaktivierten LB-oberflächenmodifizierten Dünnschicht wird von einer starken DX-Lumineszenz im Energiebereich zwischen 3.360(7) eV und 3.361(4) eV dominiert. Die DX-Linie zeigt eine Feinstruktur, welche in der Vergrößerung in Abb. 5.8 (ZnO1279-SA) zu sehen. In den Spektren der Dünnschicht ist im niederenergetischen Ausläufer der DX-Lumineszenz ein weiteres Maximum in der Lumineszenz bei 3.357 eV zu erkennen, welches jedoch nicht weiter analysiert wird. Bei höheren Energien ist in der PL der Dünnschichtsysteme eine breite Lumineszenzbande ohne erkennbare Feinstruktur angesiedelt. Diese Lumineszenz ist die SX-Bande [153]. Das Maximum der SX-Lumineszenz liegt bei 3.356(8) eV. Alle Tieftemperatur-Dünnschicht-Spektren sind von einem breiten und strukturlosen Hintergrund durchgezogen, welcher sich von 3.35 eV bis 3.37 eV erstreckt. Für einen Vergleich der PL der Heterostrukturen mit der PL eines ZnO-Volumenkristalls (CrysTec) mit [0001]-Kristallorientierung ist in Abb. 5.8 außerdem ein Volumenkristall-Spektrum gezeigt (ZnO0001). Ebenso wie in der Lumineszenz des Dünnschichtes kann man in der Tieftemperatur-Lumineszenz des Volumenkristalls stark ausgeprägte DX-Linien erkennen. Die SX-Lumineszenz sowie der breite Hintergrund treten beim Volumenkristall nicht auf.

Um Aussagen über die räumliche Homogenität der spektralen Intensität der SX- und DX-PL treffen zu können, wurden räumlich aufgelöste konfokale PL-Scans bei einer Anregungsenergie von 3.81 eV an den LB-modifizierten Dünnschichten durchgeführt. Die Anregungsdichte

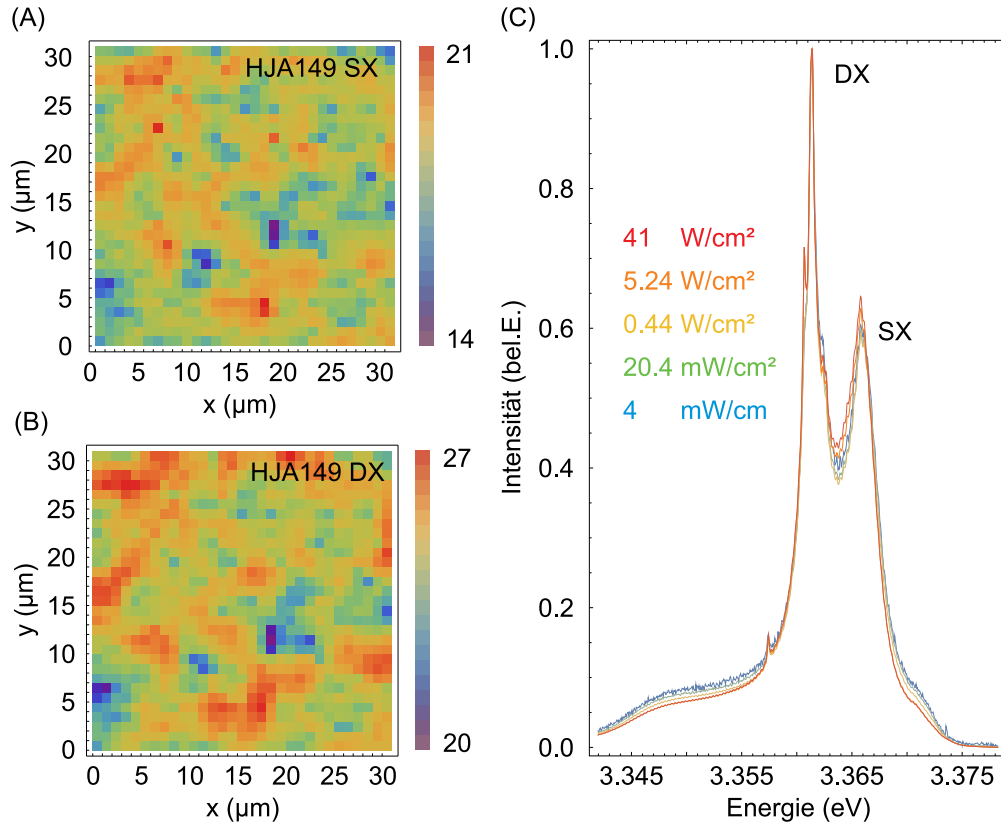


Abbildung 5.9: (A), (B): Räumliche Verteilung der integrierten Intensitäten der SX (A) und DX (B) PL des mit HJA-149 oberflächenmodifizierten ZnO-Dünnsfilmsystems bei $T \sim 5\text{ K}$. Sowohl die SX, als auch die DX PL wurde über einen konfokalen Scan über einen $30 \times 30\ \mu\text{m}^2$ großen Scanbereich am selben Ort auf der Probe aufgenommen. (C): Normierte Spektren der ZnO1279-HJA-Probe für verschiedene Anregungsdichten

betrug 41 W/cm^2 . Der Rasterbereich hatte eine Ausdehnung von $30 \times 30\ \mu\text{m}^2$. Die Schrittweite zwischen den Messpunkten betrug $1\ \mu\text{m}$. Die Variation der Intensität der ZnO1279-HJA SX-PL über den Scanbereich ist in Abb. 5.9(A) gezeigt. Die im Energiebereich von 3.365 eV bis 3.366 eV integrierte SX-PL zeigt über den Scanbereich einen Variationskoeffizienten von ca. 5%. Ortsabhängige Variationen in der integrierten ZnO1279-HJA DX-PL Intensität (Integrationsbereich $3.360\text{ eV} - 3.362\text{ eV}$) sind in Abb. 5.9(B) gezeigt. Der Variationskoeffizient der DX-Lumineszenzintensität über den gesamten Scanbereich beträgt $\sim 4\%$. Der Vergleich der Scans der SX- und DX-PL zeigt eine positive räumliche Korrelation der SX- und DX-Intensitäten.

Variationen der Anregungsleistung zeigten keinen Einfluss auf die spektrale Position der PL. Allerdings verschwindet bei Anregungsdichten ($< 41\text{ W/cm}^2$) eine spektrale Signatur in der Feinstruktur des DX. In Abb. 5.9(C) sind die normierten Spektren dieser Untersuchungen dargestellt. Interessanterweise kommt es erst nach einer Photoaktivierung der Probe zur vollständigen Ausprägung der in Abb. 5.8 gezeigten Dünnsfilmspektren. Bei einer Leistungsdichte der Anregung (3.81 eV) von 2.2 W/cm^2 wird ein stationärer Zustand der SX-Lumineszenz nach $\sim 200\text{ s}$ erreicht. Die DX-Lumineszenz erreicht unter den gleichen Bedingungen den stationären Zustand nach der gleichen Zeit. Die Kinetiken der ZnO1279-SA-Photoaktivierung für das SX und das DX sind in Abb. 5.10(A) gezeigt. Die Kinetiken wurden aus der spektralen Integration der PL des DX und des SX erstellt (Integrationsbereich DX: $(3.360 - 3.362)\text{ eV}$;

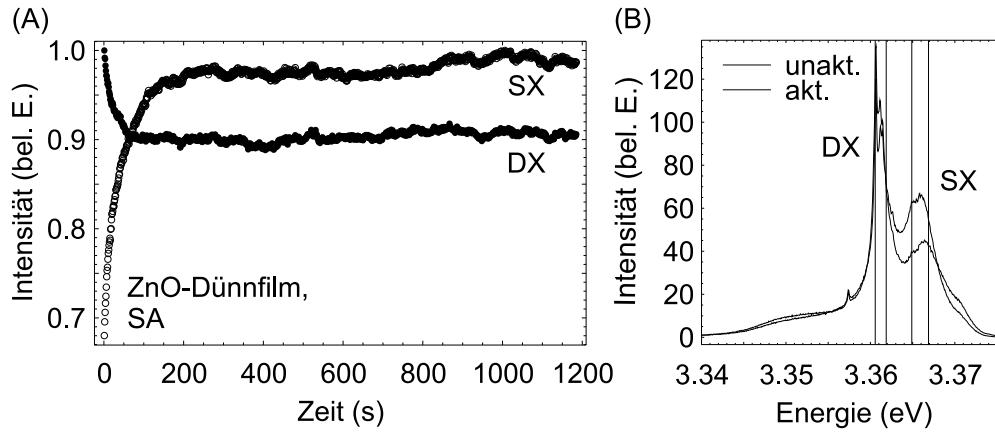


Abbildung 5.10: (A): Transienten der Photoaktivierung von SX- und DX-PL des mit Stearinsäure oberflächenmodifizierten ZnO-Dünnsfilms. Die Zunahme der SX-PL geht mit einer Abnahme der DX-PL einher. Die stationären Intensitäten der SX(DX)-PL werden nach 200 s erreicht. (B): Spektren des SA-modifizierten ZnO-Dünnsfilms. Die gebrochene Linie zeigt das Spektrum der Probe vor der Aktivierung; die durchgehende Linie zeigt das Spektrum nach der Aktivierung. Die Integrationsbereiche der SX/DX-PL zur Extraktion der Transienten der Photoaktivierung sind durch vertikale Linien gekennzeichnet.

Integrationsbereich SX: (3.365 – 3.367) eV; vertikale gebrochene Linien in Abb. 5.10(B)). In Abb. 5.10(B) findet man die Spektren der Probe vor und nach der Photoaktivierung. Nach dem Start der Photoaktivierung wächst die Intensität des SX an, bis im stationären Zustand ca. 160% der initialen PL-Intensität erreicht werden. Für die DX-Emission wird ein gegenläufiges Verhalten beobachtet. Hier findet man nach der Aktivierung eine Abnahme der Intensität der Lumineszenz von 20%. Erneute Bestrahlung der Proben über Zeiträume von mehreren 10 min, Lagerung in der Dunkelheit (~ 24 h), Bestrahlung der Probe mit Licht mit Energien unterhalb der Bandlückenenergie (3.06 eV und 2.81 eV) und die wiederholte Lagerung der Proben an der Raumluft führten zu keiner Veränderung des Lumineszenzverhaltens der Probe, so dass von einer Stabilität des photoaktivierten stationären Zustandes ausgegangen werden kann. Die aus der Differenz der Spektren der aktivierten und unaktivierten Probe (Abb. 5.11) abgeleitete Breite der SX-Emission beträgt 4 meV. Alle weiteren Analysen der SX-PL sind die Resultate von Messungen an vollständig photoaktivierten Probensystemen. Für eine Klärung der Ursache der großen Linienbreite der SX-PL wurden Tieftemperatur NSOM-Scans mit einer räumlichen Auflösung von ~ 100 nm bei Temperaturen $T \leq 10$ K durchgeführt. Damit sollte bei den konfokalen PL-Experimenten die räumliche Mittelung über verschiedene SX-Lokalisierungszentren ausgeschlossen werden. Die Schrittweite zwischen den einzelnen Messpunkten der NSOM-Messungen betrug 100 nm. Um Exziton-Exziton-Wechselwirkungen auszuschließen, wurde die Anregungsdichte N_{ex} so eingestellt, dass immer nur ein Exziton in dem $\sim 200 \times 200$ nm² großen Anregungs- bzw. Detektionsbereich angeregt wurde ($N_{ex} < 2.5 \cdot 10^9$ cm⁻²). An jedem Punkt der Rasterung wurde ein Spektrum aufgenommen. Die Intensitäten der Spektren eines Linienscans auf der Probenoberfläche senkrecht zur Wachstumsrichtung der Heterostruktur sind in Abb. 5.12(A) gezeigt. Im Energiebereich zwischen 3.365–3.369 eV ist die breite Bande der SX-Lumineszenz zu erkennen. Über die gesamte Scanlinie ist innerhalb der experimentellen Auflösung kein Aufbrechen der SX-Bande in schmale, spektral klar zu trennende Linien zu beobachten. Die Banden der DX-Lumineszenz liegen im Energiebereich zwischen 3.361 und 3.363 eV. Die Falschfarbendarstel-

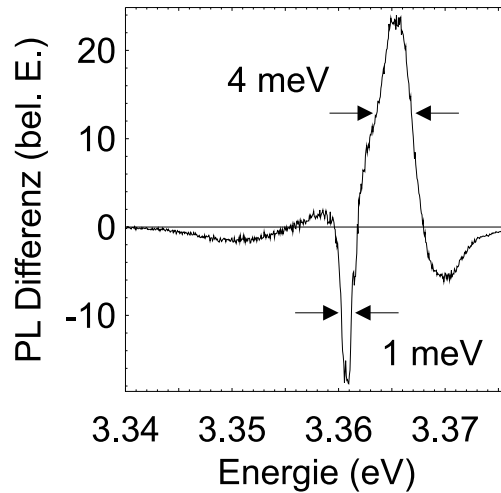


Abbildung 5.11: Spektrale Differenz aus aktivierter und unaktivierter PL des SA-modifizierten ZnO-Dünnsfilmes. Die hieraus ermittelte Breite für das DX beträgt ~ 1 meV. Die Breite des SX beträgt ~ 4 meV.

lung zeigt deutlich räumliche Inhomogenitäten in der spektralen Position der DX-Emissionsmaxima längs der Scanlinie. Der aus dieser Messung abgeleitete Minimalabstand zwischen den verschiedenen DX-Zentren beträgt ca. 200 nm. Die spektrale Breite der DX-Emission (Abb. 5.12(B)) wurde aus der Subtraktion zweier Scanlinien abgeleitet (Abb. 5.12(A, C)) und beträgt ~ 0.5 meV, was sich ungefähr mit der aus dem Differenzspektrum der photoaktivierten und unaktivierten Probe abgeleiteten Breite der DX-Emission deckt.

Die Lokalisierung des SX an der Probenoberfläche wurde mit einem NSOM-Scan an der gespaltenen Probe längs der Wachstumsrichtung nachgewiesen (vgl. Abb. 5.13). Die Schrittweite zwischen den einzelnen Messpunkten beträgt 20 nm. Die bei der Rasterung aufgenommene Intensität der Spektren ist in Abb. 5.13(A) als Falschfarbenplot dargestellt. Für einen genaueren Vergleich der im Scan aufgenommenen Spektren sind in Abbildung 5.13(B) die mit einem Offset versehenen Spektren des Scans gezeigt. Die Abbildungen zeigen eine ausschließlich von der Oberfläche der Probe ausgehende SX-PL. Die Positionskalibrierung der Spektren relativ zur Probenoberfläche wurde aus dem simultan zu den Spektren aufgenommenen Sonden-Proben-Abstand abgeleitet (Abb. 5.13(C)). Das SX-Signal wurde zum Teil erst oberhalb ($y < 0$) des Dünnsfilmes ($0 > y$) gemessen, was durch eine evaneszente Einkopplung der SX-PL in die NSOM-Sonde zu erklären ist (vgl. Abb. 5.13(D)). Unterhalb der aktiven Schicht steigt die DX-PL leicht an, bis sich eine Zone mit einer stark verminderten PL-Emission zeigt. In dieser Zone liegen die Volumenkristall-Oberfläche und die Strukturpufferschicht. Das Fehlen von Lumineszenz ist ein Indikator für eine hohe Dichte an „darktraps“, d.h. Exzitonen bindenden Fallenzuständen, welche nichtstrahlende Zerfallskanäle für die Anregungen bereitstellen. Die eben vorgestellte Zuordnung ist plausibel, da der Strukturpuffer die in der polierten Oberfläche des Substrates auftretenden Strukturdefekte ausgleicht und somit selbst als defektreich einzustufen ist.

Die Temperaturabhängigkeit der ZnO1279-HJA-PL ist in Abb. 5.14(A) gezeigt. Die Lumineszenzintensität von SX und DX nimmt mit steigender Temperatur ab. Ab einer Gittertemperatur von ca. 15 K beginnt sich am hochenergetischen Ende des Spektrums eine Bande auszubilden, welche dem FX zuzuordnen ist und welche mit steigender Temperatur anwächst. Das Maximum der FX-Bande bei Temperaturen um ~ 15 K liegt bei einer Energie von 3.375 eV. Aus der Intensität der PL in Abhängigkeit von der Probentemperatur wurde

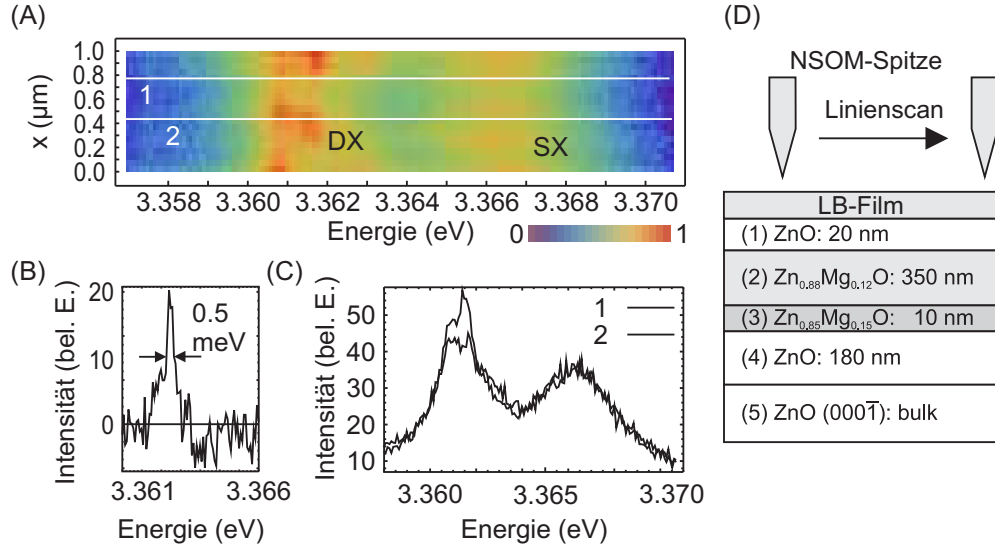


Abbildung 5.12: (A): Linienscan auf der Probenoberfläche (ZnO1279-SA) nach dem in (D) dargestellten Schema. Deutlich erkennbar ist die Variation in der spektralen Intensität der DX-PL in Abhängigkeit vom Ort x . Die gebrochenen Linien repräsentieren Spektren von Orten mit geringer DX-Intensität (1) und hoher DX-Intensität (2). (B): Differenzspektrum der Spektren an den in (A) mit (1) und (2) gekennzeichneten und in (C) dargestellten Spektren. (D): Schema des Scans.

die thermische Aktivierungsenergie E_a der SX und DX Spezies bestimmt. Dabei gibt E_a die Energie an, die minimal benötigt wird, um ein gebundenes Exziton aus dem Bindungspotential zu entfernen. Diese Lösung vom Bindungspotential kann entweder durch die Aktivierung über die Potentialbarriere des Lokalisierungspotentials oder eine Dissoziation des Exzitons als solches erfolgen [148]. Unter der Annahme, daß für die jeweilige gebundene exzitonsche Spezies (SX, DX) ein Zustandssystem mit zwei Zuständen existiert, in dem der energetisch höhere Zustand (FX) thermisch bevölkert werden kann, kann die Temperaturabhängigkeit der Exzitonen-PL über folgendes Modell beschrieben werden [164, 165]:

$$I(T) = \frac{I_0}{\left(1 + a \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right)\right)} \quad (5.2)$$

Hierbei sind I_0 und a Konstanten, E_a ist die Aktivierungsenergie der jeweiligen exzitonschen Spezies, T die Temperatur und k_B der Boltzmannfaktor. Die zugehörigen Analysen sind in Abb. 5.14(B) dargestellt. Für das SX wurde eine thermische Aktivierungsenergie von $E_a^{SX} \approx 15$ meV ermittelt. Die Analyse für das DX ergab eine thermische Aktivierungsenergie von $E_a^{DX} \approx 10$ meV. Unter der exzitonschen Lokalisierungsenergie E_{lok} ist die spezifische Bindungsenergie eines Exzitons an einen Kristalldefekt bzw. die Tiefe des Lokalisierungspotentials zu verstehen. Sie ist für die SX und DX definiert als $E_{lok}^{SX,DX} = E^{FX} - E^{SX,DX}$, wobei E^{FX} die Rekombinationsenergie des FX und $E^{SX,DX}$ die Rekombinationsenergien der jeweiligen anderen exzitonschen Spezies sind. Für das SX wurde eine Lokalisierungsenergie von $E_{lok}^{SX} \approx 10$ meV und für das DX eine Lokalisierungsenergie von $E_{lok}^{DX} \approx 15$ meV abgeschätzt.

Im Rahmen der Messgenauigkeit gleichen sich die thermischen Aktivierungsenergien E_A und die Lokalisierungsenergien E_{lok} für die jeweilige exzitonsche Spezies. Die lineare, mit der gleichen Steigung verlaufende Temperaturabhängigkeit der PL- Maxima von DX und SX zeigt

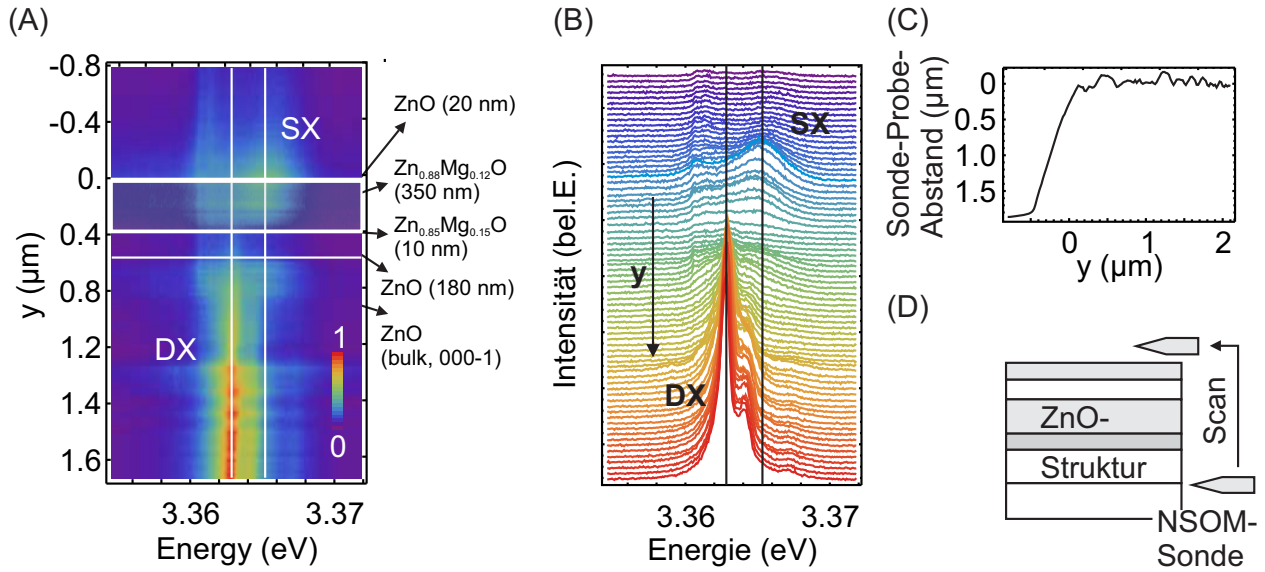


Abbildung 5.13: Linienscan entlang der Wachstumsrichtung der SA-modifizierten ZnO-Heterostruktur. (A): Falschfarbendarstellung der spektralen Intensität als Funktion des Ortes. Die gebrochenen Linien sind Orientierungshilfen an den Positionen des DX und SX. Bei $y = 0 \mu\text{m}$ befindet sich die Oberfläche der Probe. Negative Werte des Ortes y entsprechen. Orten ausserhalb des Probenvolumens. Die Schrittweite zwischen den Messpunkten des Scans beträgt 20 nm. Das SX Signal oberhalb des Probenvolumens wurde durch eine evaneszente Kopplung der PL in den Schaft der NSOM-Sonde hervorgerufen. (B): Spektrale Intensität für verschiedene Orte auf der Probe. Die unterschiedlichen Orten zugeordneten Spektren wurden mit einem konstanten Offset versehen. Die Intensitäten von DX und SX variieren als Funktion des Ortes y . (C): Topographie der Bruchkante der Probe. Der starke Abfall des Sonden-Proben-Abstandes ist auf das Überfahren der NSOM-Sonde über die Kante der Probe zurückzuführen. (D): Schema des Scans.

eine Temperatur-Invarianz der Exzitonen-Bindungsenergie im Temperaturbereich zwischen 10 K und 50 K (vgl. Abb. 5.14(C)). Die temperaturabhängige Verschiebung der Bandkante in dem betrachteten Temperaturintervall beträgt $-53 \pm 3 \mu\text{eV/K}$ und wurde durch die Anpassung einer linearen Funktion an die Daten bestimmt.

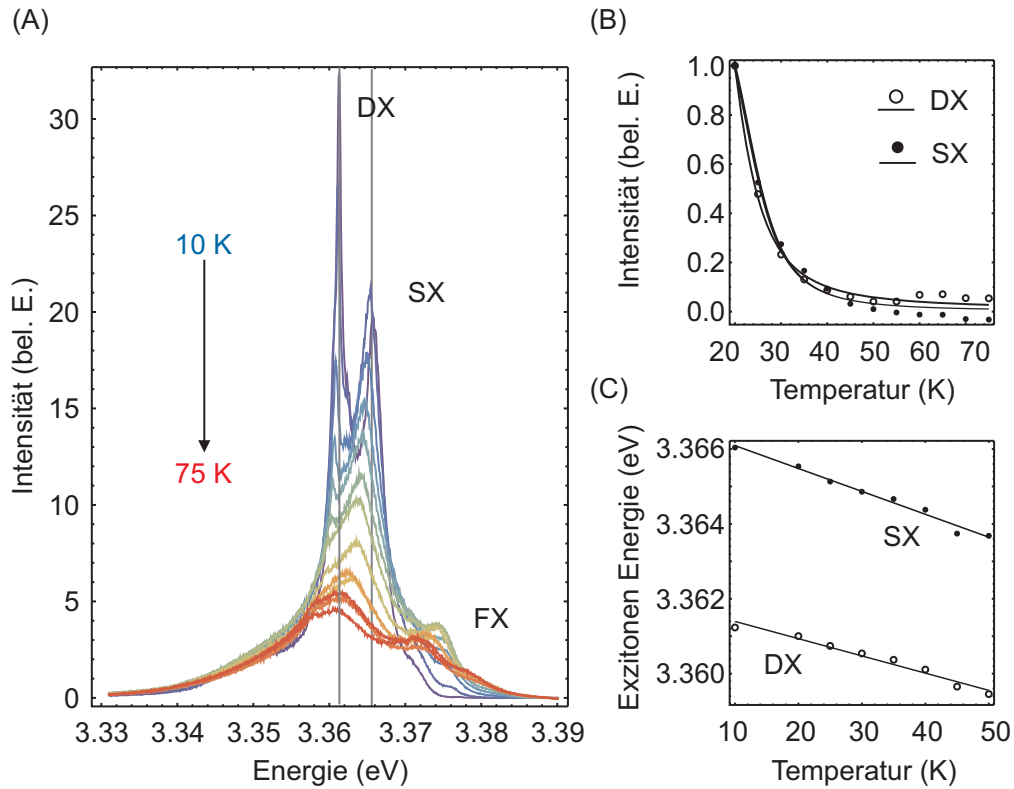


Abbildung 5.14: (A): Temperaturabhängige Spektren der ZnO1279-HJA Probe in einem Temperaturbereich von 10-75 K. Man erkennt die Abnahme der Intensität der DX- und SX-PL mit steigender Temperatur. Ab einer Temperatur von ~ 15 K bildet sich das FX aus (~ 3.375 eV, $T \sim 15$ K). (B): Intensitäten der SX- und DX-PL als Funktion der Gittertemperatur und Fit. Einzelheiten s. Text. (C): Lage der Maxima der SX- und DX-PL. Aus dem nahezu parallelen Verlauf kann die Invarianz der Exzitonenbindungsenergie von der Gittertemperatur der Probe gefolgert werden. Die Steigung beträgt etwa $-50 \mu\text{eV/K}$.

5.3.2 Transiente PL

Neben den stationären Messungen wurden außerdem konfokale *time-correlated single photon counting* -Messungen (TCSPC) der SX- und DX-Bande einer Referenzprobe ohne LB-Film (ZnO1279) und einer mit HJA-149 versehenen Probe (ZnO1279-HJA) bei Temperaturen um ~ 6 K durchgeführt.⁵ Die Anstiegszeiten der PL liegen jeweils bei ca. 80 ps und sind für beide exzitonische Spezies und beide Proben in Abb. 5.15 (A, B) gezeigt. Die roten Kurven stehen jeweils für die Transienten der SX-PL, die blauen Kurven zeigen jeweils die Transienten der DX-PL. Die Instrumentenfunktion des konfokalen TCSPC-Experiments ist jeweils mit schwarzen gebrochenen Linien geplottet. Beim Vergleich der SX- und DX-Transienten erkennt man bei beiden Probensystemen ein verzögertes Erreichen des Maximums bei den DX-Transienten. Der zeitliche Abstand zwischen den Maxima der SX-PL und denen der DX-PL beträgt hier jeweils ~ 30 ps. Abbildungen 5.15(C, D) zeigen die transiente PL von DX und SX. In den Diagrammen sind außerdem die Daten der ZnO1279-HJA-Probe sowie der ZnO1279-Probe gezeigt. Die transienten PL-Daten der DX-Emission wurden mit doppelt exponentiellen Modellen angepasst. Die Anpassung der SX-Daten erfolgte mit einem dreifach-exponentiellen Modell. Allen Transienten ist ein langsames Abklingen mit Zeitkonstanten um 2 ns gemein. Die Anpassung der Kurven erfolgte für Zeiten $t > 200$ ps. Die Zeitkonstanten der Modelle sind in Tabelle 5.2 zusammengefasst.

5.3.3 Transporteigenschaften von SX und DX

Die Anwendung eines Tieftemperatur-Nahfeldmikroskops und transients Photolumineszenzmessungen ("*time-correlated single photon counting*", TCSPC) machen es möglich, die lateralen Transporteigenschaften der SX und DX zu untersuchen. Dabei wird ausgenutzt, daß im Nahfeld (NF), d.h. bei einem Sonden-Proben-Abstand von ≈ 15 nm, im Detektionsvolumen der NSOM-Sonde zwei dominante Verlustkanäle der Exzitonenpopulation auftreten: Die strahlende Rekombination der Exzitonenpopulation und der Transport der Exzitonen aus dem Detektionsvolumen.

⁵Messungen: S. Kuehn

Tabelle 5.2: Zeitkonstanten der DX- und SX-PL der Proben ZnO1279 und ZnO1279-HJA. Die Anpassung der Transienten der DX-PL konnte für beide Proben mit einem biexponentiellen Modell erfolgen. Im Fall des SX erzielte ien dreifach-exponentielles Modell die besten Ergebnisse.

Probe	DX			SX	
	τ_1^{DX} (ps)	τ_2^{DX} (ps)	τ_1^{SX} (ps)	τ_2^{SX} (ps)	τ_3^{SX} (ps)
ZnO1279	202 ± 1	2100 ± 60	130 ± 5	320 ± 40	2200 ± 130
ZnO1279-HJA	194 ± 1	2100 ± 70	140 ± 5	320 ± 50	2200 ± 150

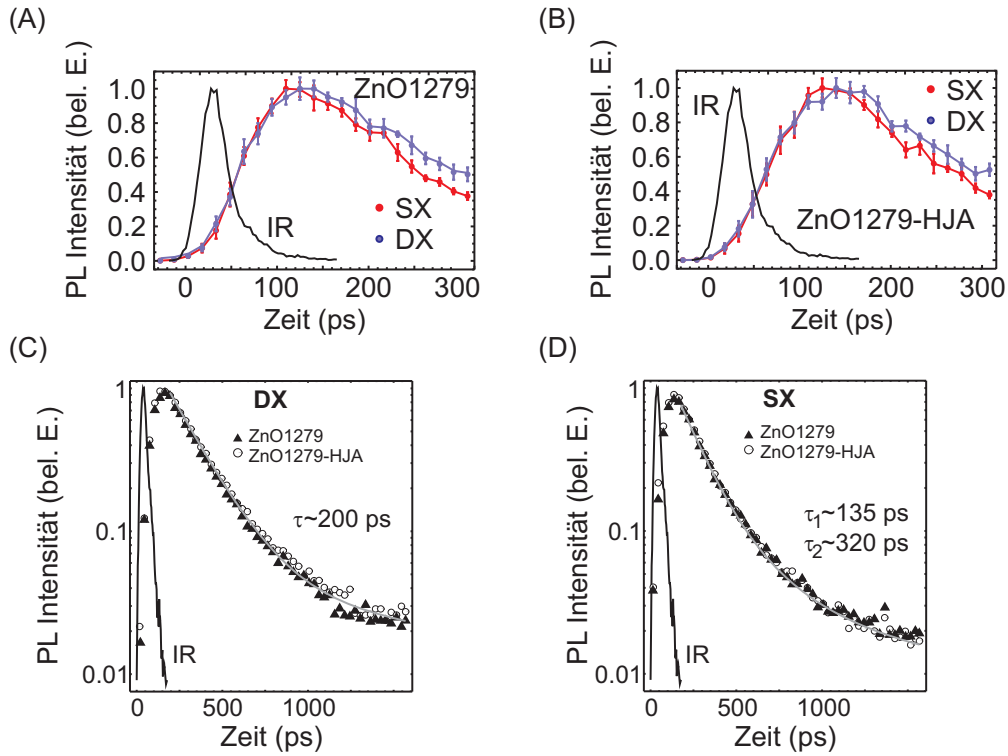


Abbildung 5.15: (A, B): Anstiegsverhalten der SX- (rot) und DX-PL (blau) der ZnO1279 (A) und ZnO1279-HJA (B) Probe. Die mit IR gekennzeichnete Kurve ist die Instrumentenfunktion des Experimentes. Nach einem Anstieg mit der selben Rate werden die Maxima der Emissionen zu unterschiedlichen Zeiten erreicht. Bei beiden Proben erreicht die DX-PL ihr Maximum ~ 30 ps nach der SX-PL. (C): Transiente PL der DX-Emission für ZnO1279 und ZnO1279-HJA. Die Daten wurden mit einem biexponentiellen Modell angepasst und zeigen eine schnelle Zeitkonstante von ~ 200 ps. Die Instrumentenfunktion ist mit IR gekennzeichnet. (D): Transiente PL der SX-Emission für ZnO1279 und ZnO1279-HJA. Die Daten wurden mit einem dreifach-exponentiellen Modell angepasst und zeigen Zeitkonstanten von ~ 135 ps und ~ 320 ps.

Bei Kenntnis der strahlenden Zerfallszeit der Exzitonen τ , welche aus Fernfeldmessungen (FF) abgeleitet wird, können nach

$$I_{det}(t) = A \frac{\exp\left(-\frac{t}{\tau}\right)}{2Dt + \sigma_0^2} \quad (5.3)$$

die Transporteigenschaften der jeweiligen exzitonenischen Spezies im Sinne einer Diffusionsdynamik quantifiziert werden. Dabei bezeichnet $I_{det}(t)$ die transiente Intensität der NF-PL, σ die $1/e$ -Halbwertsbreite des NSOM-Sonden Sammelprofiles und D die Diffusionskonstante. A ist der Proportionalitätsfaktor zwischen dem Modell und den Messwerten. Eine genauere Ableitung der Gleichung findet sich im Diskussionsteil in Abs. 5.3.4.

Die Transportmessungen wurden an dem mit Stearin-Säure funktionalisierten ZnO-Dünnschichtsystem durchgeführt (ZnO1279-SA). Das Spektrum der gepulsten Anregung war bei 3.54 eV zentriert. Die Anregungsimpulse waren ~ 150 fs lang. Die Anregungsdichten in den Experimenten wurden so gewählt, dass sowohl im Fernfeld als auch im Nahfeld die gleichen Zählraten an der TCSPC APD gemessen werden konnten (~ 800 cts/s; $\sim 6 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-2}$). Im Nahfeld wurden dazu Anregungsdichten von $\approx 0.5 \text{ W/cm}^2$ entsprechend Anregungsleistungen von $\sim 10^{-4} \mu\text{W}$ gewählt. Die Transienten wurden in einem spektral 1.2 meV breiten Integrationsbereich auf dem SX- und DX-Maximum detektiert. Die im Nahfeld aufgenommenen Transienten wurden während eines Scans über einen $2.3 \times 2.3 \mu\text{m}^2$ großen Ausschnitt der Probe aufgenommen und repräsentieren damit das räumlich gemittelte transiente Nahfeldverhalten der jeweiligen exzitonenischen Population. Die im Nah- und Fernfeld aufgenommenen Transienten (NF, FF) der SX-Population sind in Abb. 5.16(A) gezeigt. Die im Fernfeld aufgenommene SX-Transiente zeigt einen nahezu monoexponentiellen Verlauf, wobei sich eine leichte Abnahme in der Rate für Zeiten > 400 ps zeigt. Die Lebensdauer des SX beträgt $\tau_{SX} = 90 \pm 5$ ps. Die Zerfallszeiten wurden über die Anpassung der Faltung der Instrumentenfunktion des Aufbaus (IA) mit der monoexponentiellen Lösung einer einfachen Kinetik an die Messdaten bestimmt.

Die gleiche Untersuchung wurde an der DX-Population durchgeführt (vgl. Abb. 5.16(B)). Im Fernfeld zeigt sich der monoexponentielle Verlauf der Transiente über 3 Größenordnungen. Eine Faltung der IA mit der monoexponentiellen Lösung eines Ratenmodells und eine anschließende Anpassung an die Messdaten ergibt hier eine Zeitkonstante von $\tau_{DX} = 160 \pm 8$ ps. Die Anpassung der NF-Daten mit Gl. 5.3 ergibt für den Tieftemperaturbereich ($T < 10$ K) eine SX-Diffusionskonstante von $D_{SX}^{<10K} = 0.30 \text{ cm}^2/\text{s}$. Die gleiche Analyse wurde an der spektralen Position der DX-PL durchgeführt. Erstaunlicherweise findet sich auch hier ein diffusives Transportverhalten. Die Tieftemperatur-Diffusionskonstante für das DX hat einen Wert von $D_{DX}^{<10K} = 0.36 \text{ cm}^2/\text{s}$. Die Tieftemperatur-FF-Transienten des SX und DX sind noch einmal in Abb. 5.17(A) gegenübergestellt. Im Inset der Abbildung ist zu erkennen, daß die DX-PL erst später ihr Maximum erreicht als die SX-PL. Der zeitliche Versatz zwischen den Maxima der SX und DX Transienten beträgt ~ 30 ps, was sich mit Literaturwerten zur Untersuchung der Populationsdynamik von FX und DX deckt [166].

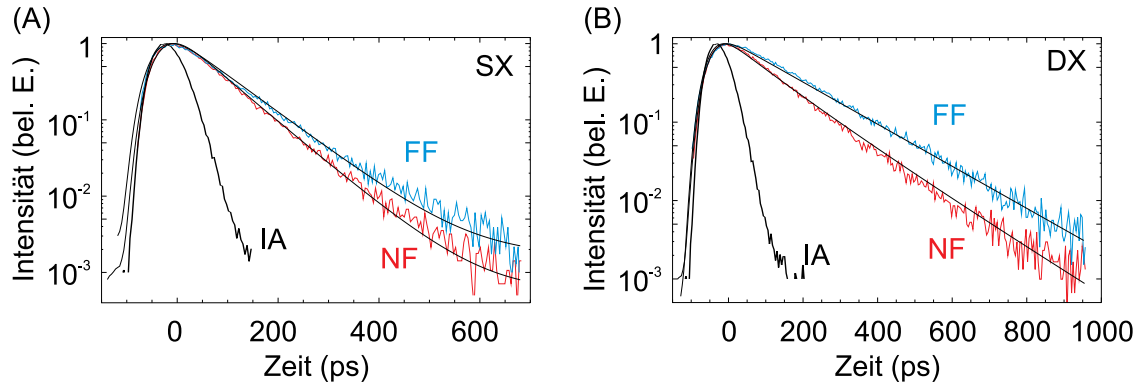


Abbildung 5.16: (A): Transiente SX-PL ($T \leq 10$ K). Die rote Kurve zeigt das PL Verhalten im Nahfeld (NF). Die blaue Kurve zeigt das transiente Verhalten im Fernfeld (FF). Die schwarzen Kurven zeigen Anpassungen von Faltungen von Modellfunktionen (s. Text) mit der Instrumentenantwort (IA). (B): Transiente DX-PL ($T \leq 10$ K). Die rote Kurve zeigt das PL Verhalten im Nahfeld (NF). Die blaue Kurve zeigt das transiente Verhalten im Fernfeld (FF). Die schwarzen Kurven zeigen Anpassungen von Faltungen von Modellfunktionen (s. Text) mit der Instrumentenantwort (IA).

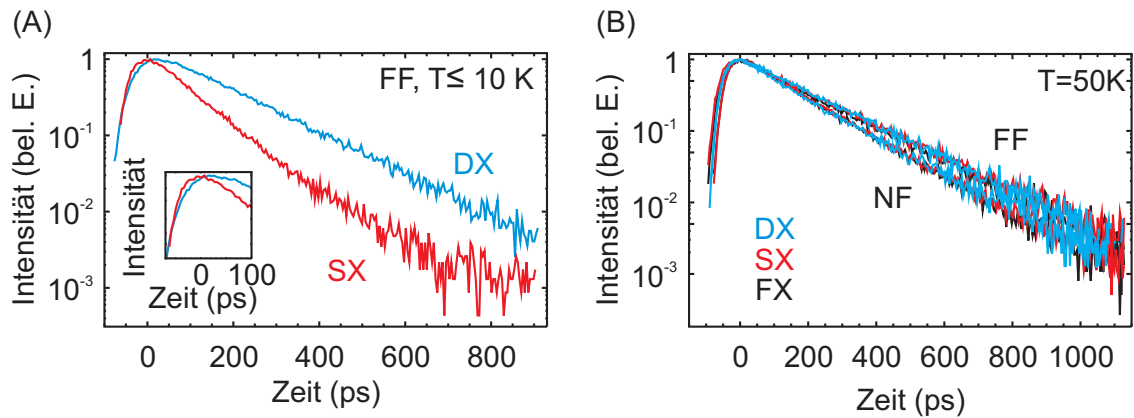


Abbildung 5.17: (A): Transiente SX- (rot) und DX-PL (blau) im Fernfeld bei tiefen Temperaturen ($T \leq 10$ K). (B): Transiente SX- (rot), DX- (blau) und FX-PL (schwarz) im Fernfeld (FF) und im Nahfeld (NF) bei $T = 50$ K.

Wie in Kapitel 5.3.1 beschrieben und in Abb. 5.14 dargestellt, ergänzen sich die Lumineszenzen der SX-, DX- und FX-Lumineszenz ab einer Temperatur von ~ 50 K zu einer breiten Bande mit ausgeprägten Schultern, die klar den einzelnen exzitonischen Spezies zugeordnet werden können. Die Lebensdauern der unterschiedlichen Anteile der PL unterscheiden sich hier innerhalb der Messunsicherheit nicht mehr (vgl. Abb. 5.17(B), FF). Die Zeitkonstante strebt für alle drei Spezies gegen einem Wert von $\tau_{FX}^{50K} = 180 \pm 5$ ps.

Die Transienten der SX- und DX-NF-PL bei 50 K ist in Abb. 5.17(B) als Kurve NF gezeigt. Innerhalb der experimentellen Auflösung findet man neben der Annäherung der Zeitkonstanten auch eine Angleichung der Diffusionskonstanten auf $D \sim 0.2 \text{ cm}^2/\text{s} \pm 20\%$. Die angegebenen Werte für die Zeit- und Diffusionskonstanten bei 50 K wurden durch eine Mittelung über die Zeit- und Diffusionskonstanten der drei exzitonischen Spezies ermittelt.

5.3.4 Diskussion

5.3.4.1 Photoaktivierung und stationäre PL

Die Aktivierungsexperimente belegen ein Anwachsen der Intensität der SX-PL während einer Bestrahlung der Proben im UV (3.81 eV). Sowohl für die unmodifizierten Teile der Proben, als auch für die mit zwei verschiedenen molekularen Spezies bedeckten Stellen der Proben wurde bei den in den Experimenten eingestellten Anregungsdichten von 2.2 W/cm^2 nach einem Anwachsen der PL-Intensität ein stationärer Zustand der SX-PL nach etwa 200 s erreicht. Im gleichen Zuge nimmt die Intensität der DX-Emission ab, was auf eine Umverteilung von Anregungsträgern zugunsten der SX schließen lässt. Dieses Verhalten ist ein Indikator für eine durch die Aktivierung induzierte Erhöhung der Zahl der SX-Zentren. Die Ausprägung einer SX-Emission an den unbeschichteten Teilen der Proben kann über eine Anlagerung von Adsorbaten aus der Raumluft erklärt werden. Diese Interpretation wurde ebenfalls in einer Arbeit von Travníkov *et al.* vorgeschlagen [153]. Die Sensitivität der SX-PL auf verschiedene molekulare Modifikationen von ZnO-Nanostrukturen in weiteren Studien stützt diese These ebenfalls [21, 149, 151, 152].

Die geringe Flächendichte der aus der Raumluft adsorbierten Stoffen führt zu einer verhältnismäßig schwachen Ausprägung der SX-PL an den Proben ohne LB-Oberflächenmodifikation. Eine gezielte Erhöhung der Flächendichten über die LB-Technik (SA: $5.5 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-2}$, HJA149: $3 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-2}$) führt zu einer Intensivierung der stationären SX-PL. Beide zur Funktionalisierung der Oberfläche verwendeten molekularen Spezies verfügen über eine Carboxyl-Ankergruppe, welche in Kontakt mit der polaren [0001] Oberfläche der Proben steht. Der Bindungsmechanismus zwischen den Carboxyl-Gruppen und der ZnO-Oberfläche ist nicht charakterisiert. Die mit dem Coumarin-Derivat HJA149 bedeckte Probe zeigt eine höhere PL-Intensität als die mit SA bedeckten Proben, obwohl für die HJA-Spezies eine geringere Bedeckungsdichte vorliegt als für SA. Eine mögliche Erklärung hierfür kann in einer Erhöhung der Reaktivität der COOH-Liganden durch den Einfluss des Coumarins begründet liegen [167]. Der Vergleich der transienten PL einer mit HJA-149 modifizierten Probe (ZnO1279-HJA) mit der einer von Molekülen unbedeckten Probe (ZnO1279) zeigt keine Veränderungen der Abklingdynamik der SX- und DX-PL. Weiterhin zeigen sich keine Veränderungen in der spektralen Position von SX und DX für die von Molekülen bedeckte und die unbedeckte Probe. Insgesamt ist es naheliegend, dass durch eine photochemische Reaktion zwischen den Carboxyl-Ankergruppen der molekularen Monolage und Oberflächendefekten im ZnO die Dichte der SX-Zentren und erhöht wird und es somit zu einer verstärkten Ausprägung der SX-PL kommt.

Neben der verstärkten Ausprägung des SX durch die molekulare Modifikation der Probenoberfläche als Indikator für eine Lokalisierung des SX an bzw. nahe der Oberfläche der Proben, konnte die Lokalisierung des SX an der Oberfläche außerdem durch einen Nahfeld-Scan längs der Wachstumsrichtung der epitaktischen Schichten bestätigt werden (vgl. Abb. 5.13). Der Scan zeigt an der Probenoberfläche eine fast vollständige Löschung der DX-PL und eine starke SX-Emission. In den Messungen trat das Maximum der SX-PL oberhalb der Probenoberfläche auf, was bedingt durch die experimentellen Gegebenheiten auf eine evaneszente Kopplung der SX-Emission in den Schaft der NSOM-Sonde zurückzuführen ist. Die hier ermittelte Breite der SX-Bande von 4 meV stimmt gut mit dem von Travníkov *et al.* (3.5 meV) bzw. Biswas *et al.* (5 meV) ermittelten Werten überein [149, 153]. Zur Aufklärung der Breite der SX-PL wurden stationäre Nahfeld-PL-Scans längs der Oberfläche der Proben durchgeführt. Durch dieses Vorgehen sollten mit hoher räumlicher Auflösung ($\sim 100 \text{ nm}$, vgl. Kap. 3.3) Lokalisierungszentren der SX-PL ausfindig gemacht werden. Die Befunde dieser

Messungen sind negativ, d.h. die Breite der SX-PL variiert nicht innerhalb der experimentellen räumlichen Auflösung und es ist kein Aufbrechen der SX-PL in scharfe, spektral eindeutig getrennte Signaturen zu beobachten. Die Erklärung hierfür liegt in einer Diffusionsdynamik der SX. Der Mechanismus wird in Kapitel 5.3.4.3 genauer erläutert.

Bei der Analyse der räumlich hoch aufgelösten DX-PL konnten räumliche Fluktuationen mit einem Abstand von 200 nm ausgemacht werden, was etwa dem 100-fachen Exziton-Bohr-Radius entspricht. Der hier gefundene Wert deckt sich mit dem aus der Anregungsdichte abgeleiteten Wert. Bei einer Anregungsdichte von $N_{ex} = 2.5 \cdot 10^9 \text{ cm}^{-2}$ ergibt sich ein Abstand von $d = \sqrt{1/N_{ex}} = 200 \text{ nm}$. Die Sammeltiefe der Nahfeldsonde erstreckt sich über die gesamte Filmdicke von 20 nm. Damit enthält das PL-Signal DX-Anteile aus der gesamten aktiven Schicht. Bei Defektdichten von $\sim 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ [132], beträgt der mittlere Abstand zwischen zwei Störstellen ca. 20 nm. Die Projektion der Defektzentren auf eine Fläche von 1 cm^{-2} ergibt eine Defekt-Flächendichte von $\sim 2 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-2}$. Ein Vergleich der Defektdichten mit den Anregungs- bzw. Exzitonendichten von $N_{ex} = 2.5 \cdot 10^9 \text{ cm}^{-2}$ zeigt, dass nur ein geringer Anteil der Defekte Exzitonen binden kann, welche zu der beobachteten DX-PL beitragen. Die Betrachtungen zeigen, dass nur ein sehr geringer Teil der DX-Lokalisierungszentren angeregt wird und dass die Wahrscheinlichkeit der Anregung von benachbarten DX-Zentren gering ist. Weiterhin können die aktiven DX-PL Zentren durch deren im Vergleich zum Exziton-Bohr-Radius ($a_B^{ex} \approx 2 \text{ nm}$, [126]) großen Abstand von $\approx 200 \text{ nm}$ als wechselwirkungsfrei betrachtet werden.

5.3.4.2 Temperaturabhängigkeit der exzitonischen Zustände

Die Intensitäten der Emissionsmaxima von SX und DX zeigen mit steigender Temperatur eine Abnahme. Eine Analyse der Temperaturabhängigkeit der PL-Intensität der Zustände führt auf thermische Aktivierungsenergien von $E_a^{SX} \approx 15 \text{ meV}$ und $E_a^{DX} \approx 10 \text{ meV}$ für die SX bzw. DX. Ein Vergleich mit der Lokalisierungsenergie ($E_{lok}^{SX} \approx 10 \text{ meV}$, $E_{lok}^{DX} \approx 15 \text{ meV}$) lässt vermuten, daß es zu einer thermischen Umverteilung der DX zugunsten der SX kommt. Weiterhin wächst ab einer Temperatur von $\sim 15 \text{ K}$ die Emission der FX-PL an, was in einer thermischen Umverteilung der Zustandsbesetzungen von SX und DX zugunsten der FX-Population begründet liegt. Die Temperaturabhängigkeit der exzitonischen Rekombination zeigt eine lineare Abnahme der Rekombinationsenergie von DX und SX im Temperaturintervall zwischen 10 K und 50 K. Die Temperaturabhängigkeit ist bei beiden Spezies nahezu gleich und beträgt $\sim -50 \mu\text{eV/K}$. Die Beobachtung belegt eine Abnahme der Bandlückenenergie mit steigender Temperatur und eine Temperaturinvarianz der Exzitonenbindungsenergie im betrachteten Temperaturintervall.

5.3.4.3 Zeitabhängige Messungen und Transport der Exzitonen

Für die zeitaufgelösten NSOM-Messungen wurde für die Anregung Licht bei einer Energie von 3.54 eV (350 nm) verwendet. Damit wird die 20 nm dicke aktive Schicht der Probe angeregt, welche mit einem Absorptionskoeffizienten von ZnO von $\sim 10^5 \text{ cm}^{-1}$ ca. 20% des Anregungslichtes absorbiert [154]. Die verbleibenden 80% der Anregung werden zu 98% von der 350 nm dicken $\text{Zn}_{0.88}\text{Mg}_{0.12}\text{O}$ Strukturpufferschicht absorbiert, so dass eine Anregung des Substrates weitestgehend unterdrückt wird. Die Schicht wird als defektreich angenommen, womit die nichtradiative Rekombination der Exzitonen über dunkle Fallenzustände ("darktraps") in diesem Bereich dominiert (vgl. Abb. 5.13(A), $y \sim 500 \mu\text{m}$). Bei den NSOM-Untersuchungen des transienten Verhaltens der Tieftemperatur-PL der SX und DX wurde im Nahfeld eine kürzere Zerfallszeit gemessen als in der Fernfeldkonfiguration. Bei der Un-

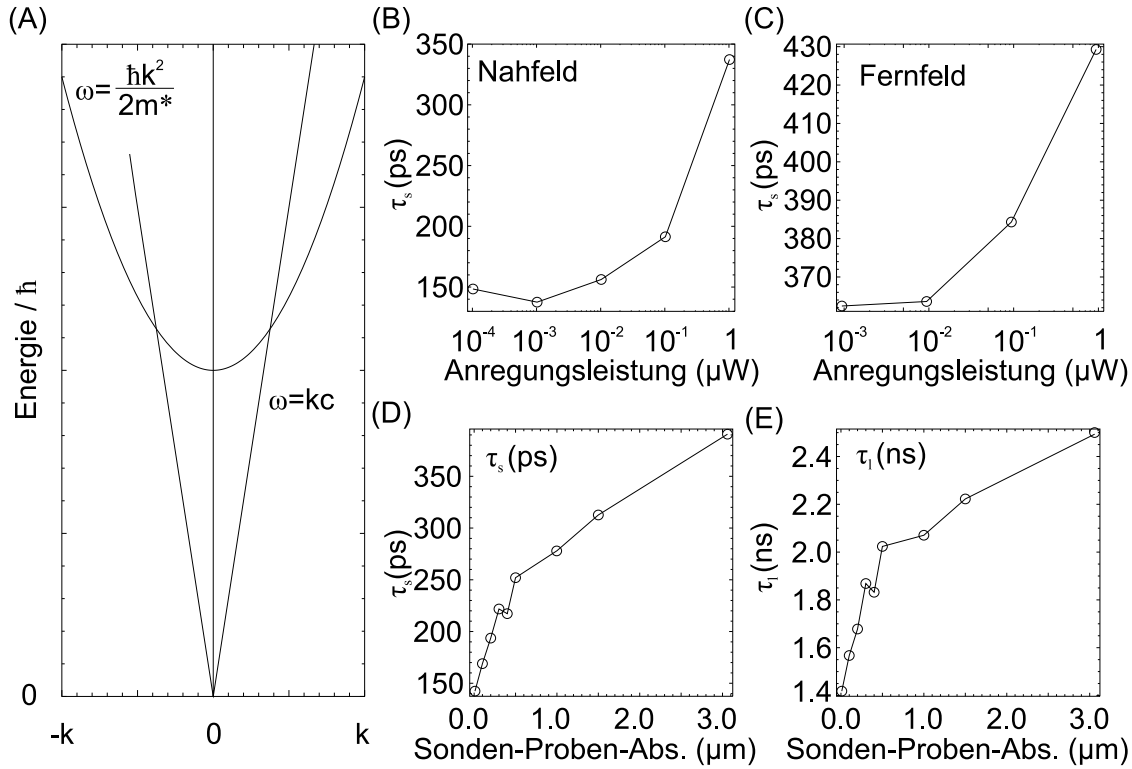


Abbildung 5.18: (A): Schematischer Vergleich der Dispersionsrelationen von Photonen ($\omega = kc$, gebrochene Linie) mit der von Exzitonen ($\omega = \hbar k^2/2m^*$, durchgehende Linie). (B), (C): Kurze Zerfallskonstante τ_s einer biexponentiellen Anpassung an die Transienten der DX-PL des ZnO-1393-Probensystems in Abhängigkeit von der Anregungsleistung ($T \sim 10$ K). Die aufgetragenen Leistungen entsprechen den Anregungsleistungen am Ort der Probe. (B): Nahfeld. (C): Fernfeld. (D), (E): Kurze (τ_s) und lange Zerfallskonstante (τ_l) einer biexponentiellen Anpassung an die Transienten der DX-PL des ZnO-1393-Probensystems in Abhängigkeit des NSOM-Sonden-Proben-Abstandes ($T \sim 10$ K).

tersuchung von Probensystemen im Nahfeld können verschiedene Effekte auftreten, die zu einer Veränderung im transienten Verhalten der PL führen.

Durch die strenge räumliche Lokalisierung der Anregung kann es zu einem lokalen Aufheizen der Population der Anregungsträger und einem thermischen Einfluss der NSOM-Spitze kommen. Ein Aufheizen würde zu einer Verschiebung der Verteilung der thermischen Energien und damit zu einem größeren mittleren Schwerpunktimпульs der exzitonischen Population führen. Durch die Impulserhaltung können nur Exzitonen rekombinieren, deren Impulse innerhalb des durch die Dispersionsrelation des Lichtes ($\omega = kc$) aufgespannten Impulsbereiches liegen (vgl. Abb. 5.18 (A)). Durch die thermische Umverteilung des Impulsspektrums der Exzitonen würde die Lebensdauer der Population anwachsen. In den NSOM-Experimenten wurde eine Verkürzung der Lebensdauern beobachtet, so dass ein Aufheizen des Exzitongases unplausibel ist. Weiterhin kann eine Beeinflussung der Lebensdauern der exzitonischen Populationen in Abhängigkeit von der Anregungsdichte erfolgen. Eine hohe Anregungsdichte kann zur Sättigung von Zuständen führen, die als Zerfallskanäle für die exzitonischen Populationen bereitstehen. Eine Sättigung dieser Zerfallskanäle würde zu einer Verlängerung der Lebensdauer der exzitonischen Populationen führen, welche in Experimenten mit einer Varia-

tion der Anregungsleistung beobachtet wurde. Sowohl im Fernfeld als auch im Nahfeld wurde ein Sättigungseffekt beobachtet. In Abb. 5.18(B, C) ist die Leistungsabhängigkeit der DX-PL der ZnO1393-Probe im Nah- und Fernfeld gezeigt. In den Experimenten zur Messung der Transporteigenschaften wurden die Anregungsleistungen so gewählt, daß die Intensität der Anregung keinen Einfluss auf die Ratenkonstanten ausübt (Nahfeld, $\sim 10^{-4} \mu\text{W}$ am Ort der Probe). Die zeitlich gemittelte Anregungsdichte betrug in den Experimenten $\sim 2.5 \cdot 10^9 \text{ cm}^{-2}$, was Exzitonzahlen < 1 in der von der Spitze beleuchteten Fläche von $\sim 200 \cdot 200 \text{ nm}^2$ entspricht, so dass ein durch die Anregung verursachter Sättigungseffekt ausgeschlossen ist. Durch den Purcell-Effekt können sich die radiativen Lebensdauern der exzitonenischen Populationen im Nahfeld ändern. Die Sonde des NSOM und die Probenoberfläche können einen Resonator bilden. Für einen in einem Resonator lokalisierten Emitter kann über den Purcell-Effekt die Rate der spontanen Emission steigen. Kontrollmessungen, bei denen der Sonden-Probenabstand variiert wurde, zeigen eine Reduktion der Lebensdauer auf der $1 \mu\text{m}$ Längenskala (vgl. Abb. 5.18(D, E)). Theoretische Vorhersagen zeigen eine Abnahme der Lebensdauer auf Längenskalen von ca. 100 nm [168].

Rahmani *et al.* führten Modellrechnungen für dielektrische Kugeln mit einem Radius von 10 nm und Brechungsindex von 1.5 durch, in denen deren Effekt auf das Emissionsverhalten eines Dipol-Emitters untersucht wurde. In der für die hier durchgeführten Experimente analogen Konfiguration (Sonden-Emitter-Abstand 20 nm) hat man mit einer Änderung der radiativen Raten von 7% zu rechnen [169]. Bei einer gemessenen Populationslebensdauer von $\tau_{DX} = 160 \text{ ps}$ und einer radiativen Depopulationsrate der DX im 1 ns -Bereich [170] kommt man nach $\frac{1}{\tau_{DX}} = \frac{1}{\tau_{NR}} + \frac{1}{\tau_R}$ mit τ_{DX} als der gemessenen Lebensdauer, τ_{NR} der nichtradiativen Lebensdauer und τ_R der radiativen Lebensdauer, auf eine Änderung der hier ermittelten Populationslebensdauer von $\sim 1\%$. Damit haben diese Effekte einen marginalen Einfluss auf das transiente Verhalten der exzitonenischen Anregungen. Ein weiteres Kontrollexperiment mit einer stumpfen NSOM-Sonde mit einem Spitzenradius von $\sim 1 \mu\text{m}$ änderte die Lebensdauer nicht, so dass eine dominierende Beeinflussung von Oberflächenpotentialen und damit eine Beeinflussung der SX durch die hier verwendete dielektrische Spitze ausgeschlossen werden kann [171]. Die aufgenommenen transienten Daten im Nah- und Fernfeld sprechen nach der Betrachtung der anderen Effekte für einen dominierenden diffusiven Transport der Exzitonen aus dem Detektionsvolumen.

Die hier zur Erfassung der Transporteigenschaften der SX und DX verwendete Methode stellt eine Art der Lochmasken- bzw. Aperturtechnik dar [172]. Bei einer an die Probe angenäherten NSOM-Spitze kann das Anregungs- (V_A) und Detektionsvolumen (V_D) mit $V_A = V_D$ als gaußförmig angenommen werden, was durch die Ergebnisse der in Kapitel 3.3 vorgenommenen Charakterisierung der Nahfeldsonde gerechtfertigt ist. Auf die Konfiguration des Messaufbau-Proben-Systems mit einem Nahfeldsonden-Proben-Abstand von $\sim 15 \text{ nm}$ wird als Nahfeld-Konfiguration oder Nahfeld Bezug genommen (NF). Im NF wird das im Excitation-Collection-Mode generierte und detektierte PL-Signal im wesentlichen von zwei Komponenten bestimmt: Der Rekombination der Exzitonenpopulation, welche mit einem Ratenmodell beschrieben werden kann und dem Transport der Exzitonen aus dem Detektionsvolumen, welcher einer zweidimensionalen Diffusionsdynamik folgt. Die Differentialgleichung des Raten-Diffusionsmodells mit einer einfachen Kinetik in Polarkoordinaten lautet:

$$\frac{\partial n(r, t)}{\partial t} = D \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial n(r, t)}{\partial r} \right) - \frac{n(r, t)}{\tau} \quad (5.4)$$

Hierbei ist $n(r, t)$ die orts- und zeitabhängige Population der Exzitonen, D die Diffusionskonstante und τ die Lebensdauer der Anregungen. Für eine zum Zeitpunkt der Anregung

gaussförmige Verteilung der Population der Exzitonen mit $n(r, t = 0) \sim \exp(-(r/\sigma_0)^2)$ mit einer initialen Breite σ_0 , lautet die Lösung von Gl. 5.4 [173, 174]:

$$n(r, t) = \frac{\sigma_0^2 n_0}{4Dt - \sigma_0^2} \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \exp\left(-\frac{r^2}{4Dt - \sigma_0^2}\right) \quad (5.5)$$

Hierbei ist n_0 die Anzahl der zum Zeitpunkt $t = 0$ im Anregungsvolumen V_A befindlichen Exzitonen. Unter Berücksichtigung von $\eta_{det}(r) \sim \exp(-(r/\sigma_0)^2)$ besteht eine Proportionalität zwischen der Anzahl der Exzitonen und dem detektierten Photolumineszenzsignal, was nach der Ausintegration der Ortskoordinate auf die Beschreibung der vom Transport der Exzitonen beeinflussten transienten Intensität der PL führt.

$$I_{det}(t) = \int_{r=0}^{\infty} n(r, t) \eta_{det}(r) r \, dr = A \frac{\exp\left(-\frac{t}{\tau}\right)}{2Dt + \sigma_0^2} \quad (5.6)$$

Hierbei ist A die Proportionalitätskonstante zwischen $n(r, t)$ und der im Experiment gemessenen PL-Intensität. Bei einem Sonden-Proben-Abstand $\sim 10 \mu\text{m}$ sinkt die räumliche Auflösung auf $> 1 \mu\text{m}$ ab. Auf diese Konfiguration wird hier als „Fernfeld“ Bezug genommen (FF). Das Infimum der Ausdehnung der angeregten Fläche wurde aus Scans über den Kern eines UV-Lichtleiters bestimmt (vgl. Kap. 3.3). Im FF spielt der Diffusionsprozess eine untergeordnete Rolle. Für $\sigma_0^2 \gg 2D\tau$ kann der Nenner von $I_{det}(t)$ als zeitunabhängig angenommen werden und es gilt für die transiente PL Intensität im Fernfeld $I_{det}^{FF}(t) = I_{det}|_{\sigma_0^2 \gg 2D\tau} \sim \exp(-t/\tau)$. Mit diesem Modell wird die Zeitkonstante τ des Exzitonenaabbau aus den FF-Transienten bestimmt. Im NF ist $\sigma_0^2 \leq D\tau$, wodurch hier zusätzlich zum radiativen Zerfall der Exzitonen eine Beeinflussung der Transienten durch den Exzitonentransport aus dem Detektionsvolumen der NSOM-Sonde resultiert. Aus der Anpassung der NF-Transienten mit $I_{det}^{NF} = I_{det}(t)|_{\tau}$ werden die Diffusionskonstanten der beobachteten Spezies bestimmt.

Die Verkürzung der Lebensdauern von SX und DX im NF führt nach den in Kap. 5.3.3 beschriebenen Messungen auf Diffusionskonstanten von $D_{SX}^{<50K} = 0.30 \text{ cm}^2/\text{s}$ und $D_{DX}^{<50K} = 0.36 \text{ cm}^2/\text{s}$ für die SX bzw. DX. Die hier ermittelten Diffusionskonstanten liegen innerhalb der Grenzen der in der Literatur angegebenen Diffusionskonstanten für FX ($D_{FX} = 0.60 \text{ cm}^2/\text{s}$) in Volumenkristallen und für Exzitonen in planaren Quantengraben ($D_{QW} = 0.25 \text{ cm}^2/\text{s}$) [172].

Da es sich bei den DX um an Störstellen im Kristall gebundene Exzitonen handelt, wirft die Diffusion der DX die Frage nach dem zugrunde liegenden Transportmechanismus auf. Die Betrachtung der PL des Dünnsystems liefert die Erklärung. Der breite Hintergrund in den PL-Spektren und dessen spektraler Überlapp mit den Resonanzen der DX und SX lässt auf Zustände schließen, die nicht eindeutig der SX- oder DX-Population zugeordnet werden können. Damit ist ein Populationsaustausch zwischen den SX und DX möglich. Die im Vergleich zur Flächendichte der DX-Defektzentren ($2 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-2}$) wesentlich höheren Flächendichten der Molekülbedeckungen ($\sim 10^{14} \text{ cm}^{-2}$), welche positiv mit der Anzahl der SX-Zentren korrelieren, begünstigt einen solchen Populationstransfer aus der DX- in die SX-Population und damit einen Transport der DX.

5.3.4.4 Verbreiterungsmechanismus des SX

Unter der Annahme, dass die Breite ΔE der SX-PL (4 meV; $9.76 \cdot 10^{11} \text{ s}^{-1}$) vornehmlich durch homogene Verbreiterungsmechanismen hervorgerufen wird, ermittelt man mit $\Delta E = \frac{h}{\pi T_2}$

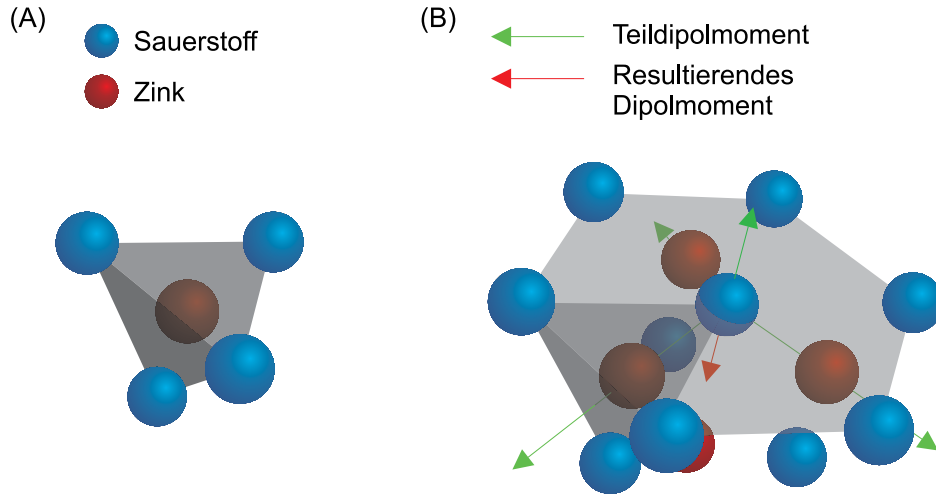


Abbildung 5.19: (A:) Tetraedrische Zelle des Wurzit-ZnO (blau: O, rot: Zn). Drei dieser Zellen bilden die Kristalleinheit, für die das Dipolmoment abgeschätzt wurde. (B): Hexagonale Zelle der ZnO-Oberfläche, für die das ZnO-Dipolmoment abgeschätzt wurde. Grüne Pfeile zeigen die Teil-Dipolmomente einzelner Zellen und des Dipolmoments zwischen dem zentralen Sauerstoff- und Zinkatom. Der rote Pfeil zeigt das resultierende Dipolmoment der Zelle.

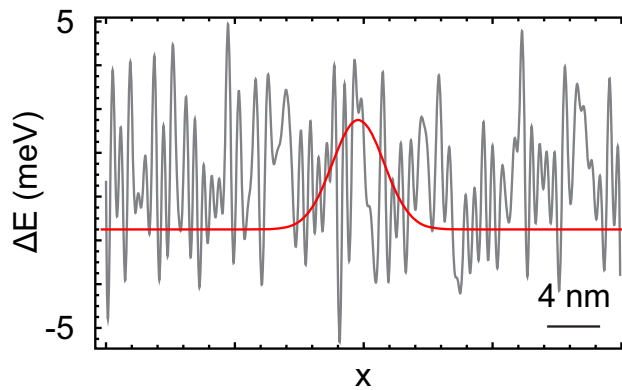


Abbildung 5.20: Schema der Rauigkeit des Oberflächenpotentials ΔE (grau) und der räumlichen Ausdehnung der SX-Wellenfunktion (rot).

[28] eine Dephasierungszeitkonstante von $T_2 = 329$ fs. Eine so schnelle Dephasierung über eine Kopplung des SX an Vibrationsmoden der molekularen Monolage oder Gitterschwingungen des ZnO werden durch ein Ausfrieren Schwingmoden bei tiefen Temperaturen mit $kT \leq 1$ meV) unwahrscheinlich. Eine mögliche Wechselwirkung mit freien Ladungsträgern kann ebenso ausgeschlossen werden, da hier eine Verbreiterung von SX und DX gleichermaßen eintreten müsste, welche im Experiment nicht beobachtet wird. Damit kann ein dominierender homogener Mechanismus als Grund der Verbreiterung SX-PL ausgeschlossen werden. Die Adsorption von SA und HJA-149 an die Kristalloberfläche führt zu einer Verstärkung der SX Emission. In den hier untersuchten Proben ist der mittlere Abstand zwischen zwei Molekülen 0.4 nm bzw. die Flächendichte $5.5 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-2}$. Der Abstand zwischen zwei Sauerstoffatomen an der $[000\bar{1}]$ Oberfläche des Dünnsfilms beträgt 0.32 nm [126]. Diese Längenskalen geben ein unteres Limit für die Längenskalen der Unordnung an der Kristalloberfläche an. Fluktuationen im Oberflächenpotential, welche durch lokale Verspannungen in der Kris-

tallschicht entstehen und durch die molekulare Bedeckung verursacht werden können, führen zu einer Potentiallandschaft mit einer Rauigkeit auf diesen Längenskalen. Sowohl die Carboxyl-Anker als auch die Kristallzellen des ZnO besitzen statische Dipolmomente, die die Potentiallandschaft an der Kristalloberfläche beeinflussen. Die Carboxylgruppe in Stearinsäure hat ein Dipolmoment von $\mu_{SA} \sim 1$ Debye [175]. Für die in Abb. 5.19(B) skizzierte ZnO-Kristallzelle wurde ein Dipolmoment von ~ 26 Debye berechnet. Dabei wurde angenommen, dass die Ladungen der Zn- bzw. O-Atome den jeweiligen Ionenladungen entsprechen (Zn^{2+} , O^{2-}). Die Wechselwirkungsenergie zwischen einer COOH-Gruppe und einer ZnO-Zelle ist in der Größenordnung 5 meV. Der Exziton-Bohr-Radius in ZnO beträgt ~ 2 nm, so dass jedes Exziton über etwa 70 molekül-induzierte Fluktuationen im Oberflächenpotential mittelt.

Aus der Lebensdauer der SX von $\tau_{SX} = 90$ ps kann eine homogene Linienbreite von ~ 15 μeV abgeleitet werden. Um im PL-Spektrum Linien dieser Breite zu sehen, darf die spektrale Position der Emission keine Änderungen erfahren. Diese Bedingung ist in den untersuchten Proben nicht erfüllt. Neben Ladungsfluktuationen an der Probenoberfläche, welche innerhalb der SX-Lebensdauer auftreten können, kommt es durch den diffusiven Transport der Exzitonen innerhalb der Zeitspanne τ_{SX} zu einer Mittelung über viele Fluktuationen in der Potentiallandschaft der Oberfläche der Proben. Innerhalb des Radius der Diffusionslänge von $\sqrt{D_{SX}^{<50K} \tau_{SX}} = 50$ nm liegen ca. 16000 durch die Molekülbedeckung hervorgerufene potentielle SX-Zentren mit zufällig verteilten Potentialen (vgl. Abb. 5.20). Bei einem Exziton-Bohr-Radius von $a_B^{ex} \approx 2$ nm mittelt ein Exziton über ca. 70 dieser Zentren. Damit liegt der Grund der Verbreiterung der SX-PL in der spektralen Diffusion der SX.

6 Galliumnitrid Laserdioden

6.1 Allgemeiner Überblick

Um Licht im grünen und blauen Spektralbereich zu erzeugen, standen in den letzten Jahren Halbleitersysteme mit einer großen Bandlücke vermehrt im Interesse von Forschung und Technik. Die Erforschung eben dieser Systeme ermöglichte die Entwicklung von Projektionsystemen auf der Basis von Lumineszenz- bzw. Laserdioden (LD), alternativen Lichtquellen sowie Datenspeichern mit einer hohen Informationsdichte wie der Blu-ray DiscTM. Neben II-VI-Halbleitern, wie z.B. Zinkoxid mit einer Bandlücke von ~ 3.3 eV bei Raumtemperatur [24–26], sind es vor allem die Nitride in der Gruppe der III-V-Halbleiter, namentlich Aluminiumnitrid (AlN) und Galliumnitrid (GaN), deren direkte Bandübergänge große Übergangsenergien zeigen. Die Bandlückenenergie E_g von AlN beträgt 6.2 eV, die von GaN liegt um 3.4 eV [176–178]. Ein weiteres Nitrid, Indiumnitrid (InN), zeigt ebenfalls eine direkte Bandlücke bei einer Übergangsenergie von 0.7 eV [179–181]. Damit lassen Legierungen von Al und In mit GaN als Basismaterial je nach Zusammensetzung eine Variation der Bandlücke über einen weiten Energiebereich zu, was GaN zu einem technologisch wichtigen Material macht. Für die Entwicklung von auf GaN basierenden, blau emittierenden Lichtquellen wurde im Jahr 2014 der Nobelpreis für Physik an Isamu Akasaki, Hiroshi Amano und Shuji Nakamura verliehen.

Die thermodynamisch stabilste räumliche Struktur von GaN ist die Wurtzitstruktur. Die Gitterkonstanten in dieser Gleichgewichtsstruktur betragen $a = 3.190$ Å und $c = 5.189$ Å [182]. In Abb. 6.1(A) ist ein Schema der Kristallstruktur gezeigt. Unter hohen Drücken findet, wie auch bei z.B. Zinkoxid, ein Phasenübergang in die kubische Steinsalz-Struktur statt. Der Übergangsdruck für den strukturellen Phasenübergang liegt für GaN bei 37 GPa [183]. Lange Zeit bereitete das Wachstum von GaN-basierten epitaktischen Schichten und Bauelementen für Anwendungen in der Elektronik und Optoelektronik Probleme. Dies war bedingt durch den Mangel an GaN-Volumenkristallen. Das epitaktische Wachstum von GaN auf Fremdsubstraten führt – bedingt durch die Gitterfehlانpassung und den Unterschied der Ausdehnungskoeffizienten von konventionellen Substraten wie z.B. Saphir gegenüber GaN – zu strukturell schlecht definierten Heteroschichten. Das Problem bei der Prozessierung bzw. Herstellung von GaN-Einkristallen ist die Dekomposition des Materials. GaN beginnt bei hohen Temperaturen durch das Ausgasen von Stickstoff zu zerfallen. Bei einem Stickstoffdruck von 1 bar beginnt die Dekomposition bei einer Temperatur um ~ 900 °C, während bei einem N₂-Druck von 6 GPa GaN bis zu Temperaturen von 2300 °C stabil bleibt [184]. In einem Experiment von Utsumi *et al.* wurde für GaN bei einem Druck von 6 GPa eine Schmelztemperatur von 2215 °C beobachtet [185]. Durch die N₂-Dekomposition gibt es eine hohe Zahl an Vakanzen, die eine intrinsische n-Dotierung des Materials verursachen. Elektronenkonzentrationen von $10^{18} - 10^{20}$ cm⁻³ sind keine Seltenheit. Damit ist GaN auch problematisch bei der Realisierung elektronischer bzw. optoelektronischer Bauteile – eine p-Dotierung wird hier nahezu unmöglich.

Durch die Erforschung des Kristallwachstums mit epitaktischen Methoden und die Abscheidung von epitaktischen Schichten auf Fremdsubstraten konnte die Qualität der epitaktischen

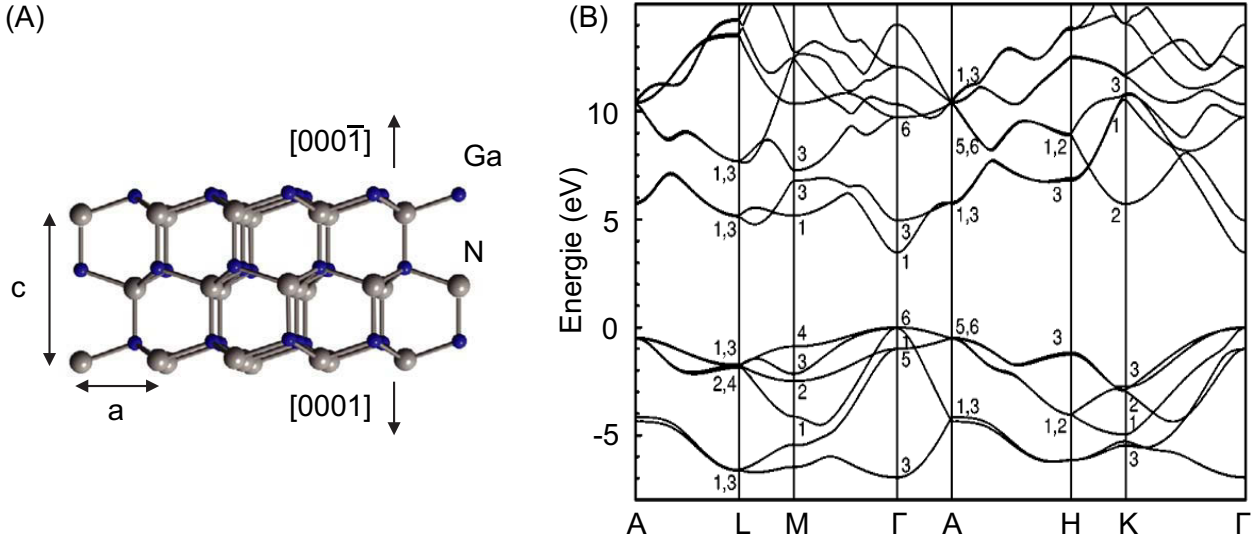


Abbildung 6.1: (A): Kristallstruktur von GaN (Wurtzit-Konfiguration) mit den Gitterparametern c und a . Gallium-Atome sind in der Darstellung blau, Stickstoff-Atome grau gekennzeichnet. Die Ga-terminierte Kristallfacette ($[0001]$) zeigt nach oben. (B): Reduziertes Zonenschema der Bandstruktur von GaN [186]. Die Energie des Valenzbandminimums wurde auf Null gesetzt.

Schichten drastisch verbessert werden. Hier erzielten Akasaki *et al.* große Erfolge [176]. In qualitativ hochwertigen epitaktischen Schichten ist die Elektronendichte um ein Vielfaches geringer als in Volumenkristallen. Polyakov *et al.* erreichten 2014 beim epitaktischen Wachstum von GaN Schichten Werte 10^{14} cm^{-3} . Damit wird eine p-Dotierung in den epitaktischen GaN-Schichten möglich, welche über den Einbau von Magnesium ins Kristallgitter erfolgen kann. Zur Verbesserung der n-Leitfähigkeit kann eine Dotierung mit Si vorgenommen werden.

In Abb. 6.1(B) sieht man die Ergebnisse einer Bandstrukturechnung aus einer Studie von Fritsch *et al.* [186]. Die direkte Bandlücke befindet sich am Γ -Punkt. Abschätzungen der Bandlücken in den folgenden Kapiteln wurden vorgenommen nach [178, 187].

$$E_g^{ABN}(c) = (1 - c)E_g^{BN} + cE_g^{AN} - bc(1 - c) \quad (6.1)$$

Die Formel bietet auf empirischer Basis die Möglichkeit der Berechnung der Bandlücke von ternären Verbindungshalbleitern. Hierbei stehen A und B für die Komponenten des ternären Nitrids $A_cB_{1-c}N$, d.h. A entspricht In oder Al und B entspricht Ga. Der Stickstoff wurde in der Formel mit N bezeichnet. Der Parameter c bezeichnet das Stoffmengenverhältnis Al und Ga bzw. In und Ga. Die mit b bezeichnete Größe ist der sog. Bowing-Parameter, welcher das durch die Legierung eines binären Halbleiters mit einer dritten Komponente beeinflusste Kristallpotential der Verbindung beschreibt [187, 188]. Die Werte für die in Gl. 6.1 verwendeten Bandlückenenergien betragen für InN $E_g^{InN} = 0.77 \text{ eV}$, für AlN $E_g^{AlN} = 6.13 \text{ eV}$ und für GaN $E_g^{GaN} = 3.42 \text{ eV}$ [177, 178]. Als Bowing-Parameter wurde für InGaN ein Wert von $b_{InGaN} = 2.4 \text{ eV}$ und für AlGaIn ein Wert von $b_{AlGaIn} = 1 \text{ eV}$ verwendet [189].

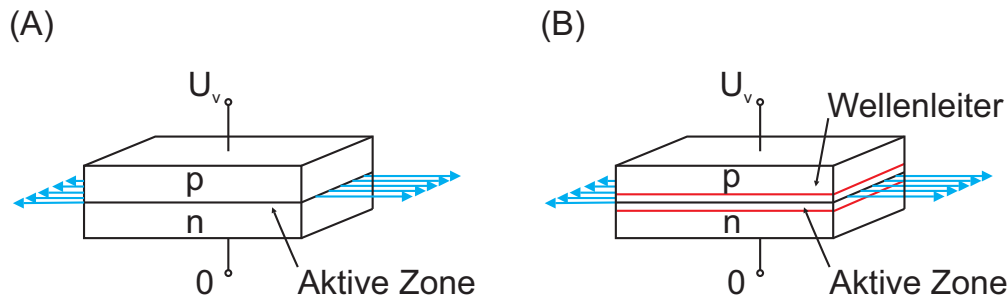


Abbildung 6.2: (A): Schematischer Aufbau einer Laserdiode ohne “*index guiding*“. Durch das Anlegen einer Spannung U_v werden Ladungsträger in die aktive Zone injiziert. Die facetten der Diode dienen als Resonatorspiegel. (B): Schema einer Laserdiode mit integriertem Wellenleiter um die aktive Zone (rot). Das Wellenleitmaterial ist so gewählt, dass es bei der Laserwellenlänge im Vergleich zu den umgebenden Materialien einen höheren Brechungsindex besitzt und so die Lasermode dicht am aktiven Medium führt.

6.2 Aufbau der Laserdioden

Der Wirkungsgrad von (GaN-)Laserdioden (LD) kann über Optimierungen der zugrunde liegenden Halbleiterstrukturen angehoben werden. In Halbleiterlasern der neuesten Generation werden Quantengraben als aktives Medium bzw. aktive Zone verwendet. Um diese Quantengraben herum kann über eine gezielte Architektur ein dielektrischer Wellenleiter aufgebaut werden, um die Lasermode räumlich nahe am aktiven Medium zu führen (“*index guiding*”). Eine Optimierung des Überlapps der Lasermode mit der aktiven Zone steigert die Effizienz des Bauelements. Die untersuchten LD wurden über Metal-Organic Vapor Phase Epitaxy (MOVPE) auf einem GaN Substrat in [0001]-Orientierung gewachsen [40, 190]. Das Wachstum der Bauelemente fand im Ferdinand-Braun-Institut für Höchstfrequenztechnik statt.¹ Die Materialzusammensetzung der aktiven Zone der LD wurde für einen Betrieb bei 2.95 eV (420 nm) optimiert. Die epitaktische Struktur der LD kann Tabelle 6.2 entnommen werden. In den Spalten der Tabelle sind die Funktion, die Materialzusammensetzungen und die Dicken der jeweiligen die Struktur bildenden epitaktischen Schichten eingetragen. Für die Komponenten, deren Einträge in der Tabelle mit Multiplikatoren versehen wurden, fand das Wachstum in den angegebenen Schichtfolgen statt und wurde dem Multiplikator entsprechend oft wiederholt.

Der wesentliche Unterschied zwischen den hier untersuchten LD-Strukturen besteht in der Materialzusammensetzung des Wellenleiters: Im einen Fall besteht der Wellenleiter um die aktive Zone aus GaN (B5491-1C). In der zweiten Struktur wurde eine Erhöhung des Brechungsindex des Wellenleiters des Bauelementes über eine Legierung des GaN mit Indium erreicht (B5485-1D, 3% Indiumbeimengung im Wellenleiter). Von Hervé *et al.* wurde ein Zusammenhang zwischen der Bandlückenenergie eines Halbleiters und dem Brechungsindex gefunden, wonach mit sinkender Bandlückenenergie der Brechungsindex steigt [191]. Ziel der Modifikation des Wellenleiters mit Indium ist die Optimierung des Überlapps der Lasermoden mit der aktiven Zone und damit der Effizienz der LD. Schemata der Schichtfolgen der epitaktischen Schichten der beiden Bauelemente um die Quantengraben herum sind in Abb. 6.3 (A, C) gezeigt. Die jeweiligen bauteilspezifischen Bandlückenenergien entlang der Wachstumsrichtung sind in den Abbildungen Abb. 6.3 (B, D) gezeigt.

¹S. Einfeld, L. Redaelli, V. Hoffmann, AG M. Kneissl, Ferdinand-Braun-Institut Berlin

Nach dem Wachstum wurde die auf dem GaN-Substrat gewachsene Struktur in einzelne LD aufgeteilt, welche nicht weiter prozessiert wurden, d.h. die Bauelemente lagen für die Experimente ohne eine weitere Bearbeitung der Bauteilfacetten vor. Die LD wurden kontaktiert. Dabei wurde die n-dotierte Seite mit Indium auf einen vergoldeten Kupferblock gelötet. Die p-Kontaktierung erfolgte durch ein Bonding mit 0.3 mm dicken Golddrähten, welche zu einem Bond-Pad geführt wurden. Ausgehend von dem Bond-Pad wurde für eine praktikable Kontaktierung der LD mit Laborgeräten die Seele eines SMA-Anschlusses mit dem positiven Pol des Bond-Pads verbunden. Abbildung 6.4 (A) zeigt ein Schema einer fertig aufgebauten LD. In Abbildung 6.4 (B) ist ein lichtmikroskopisches Bild einer fertig kontaktierten LD in Draufsicht gezeigt. Im Bild ist außerdem die auf der Facette der LD vorpositionierte Sonde des für die Untersuchungen verwendeten Nahfeldmikroskopes zu erkennen.

6.3 Ergebnisse

Es wurden stationäre Photolumineszenz- (PL) und Photostromexperimente (PC) mit einem UV-Nahfeldmikroskop (UV-NSOM) bei Raumtemperatur durchgeführt. Der Aufbau des

Tabelle 6.1: Epitaktische Struktur der untersuchten Laserdioden. Die Struktur B5491-1C besitzt einen Wellenleiter aus GaN, während B5485-1D über einen Wellenleiter aus einer InGaN-Legierung verfügt. Cap: Abschlusschicht; MS: Mantelschicht; WL: Wellenleiter; EBL: Elektronenblockerschicht; AR: Aktive Region; B: Pufferschicht; Die mit Multiplikatoren versehenen Zeilen wurden in der gegebenen Abfolge gewachsen und das Wachstum der Heteroschichten dem Multiplikator entsprechend oft wiederholt. Dotierungen (Mg, Si) sind durch Doppelpunkte getrennt hinter den GaN-Legierungen angegeben

B5491-1C (GaN Wellenleiter)			B5485-1D (InGaN Wellenleiter)		
Funktion	Material	Stärke (nm)	Funktion	Material	Stärke (nm)
Cap	GaN:Mg	20	Cap	GaN:Mg	20
100 x MS	$\text{Al}_{0.12}\text{Ga}_{0.88}\text{N:Mg}$	3	100 x MS	$\text{Al}_{0.12}\text{Ga}_{0.88}\text{N:Mg}$	3
100 x MS	GaN:Mg	3	100 x MS	GaN:Mg	3
WL	GaN:Mg	115	WL	GaN:Mg	75
EBL	$\text{Al}_{0.18}\text{Ga}_{0.82}\text{N:Mg}$	15	EBL	$\text{Al}_{0.18}\text{Ga}_{0.82}\text{N:Mg}$	20
WL	GaN	20	WL	$\text{In}_{0.03}\text{Ga}_{0.97}\text{N}$	52
AR	$\text{In}_{0.03}\text{Ga}_{0.97}\text{N}$	7	AR	$\text{In}_{0.03}\text{Ga}_{0.97}\text{N}$	15
3 x AR	$\text{In}_{0.10}\text{Ga}_{0.90}\text{N}$	4	3 x AR	$\text{In}_{0.10}\text{Ga}_{0.90}\text{N}$	4
3 x AR	$\text{In}_{0.03}\text{Ga}_{0.97}\text{N}$	7	3 x AR	$\text{In}_{0.03}\text{Ga}_{0.97}\text{N}$	3
			3 x AR	$\text{In}_{0.03}\text{Ga}_{0.97}\text{N}:\text{Si}$	1
			3 x AR	$\text{In}_{0.03}\text{Ga}_{0.97}\text{N}$	3
			AR	$\text{In}_{0.03}\text{Ga}_{0.97}\text{N}$	2
WL	GaN:Si	150	WL	$\text{In}_{0.03}\text{Ga}_{0.97}\text{N}:\text{Si}$	75
			WL	GaN:Si	75
200 x MS	$\text{Al}_{0.12}\text{Ga}_{0.88}\text{N:Si}$	3	200 x MS	$\text{Al}_{0.12}\text{Ga}_{0.88}\text{N:Si}$	3
200 x MS	GaN:Si	3	200 x MS	GaN:Si	3
B	GaN:Si	3150	B	GaN:Si	3150
Substrat, GaN 0001			Substrat, GaN 0001		

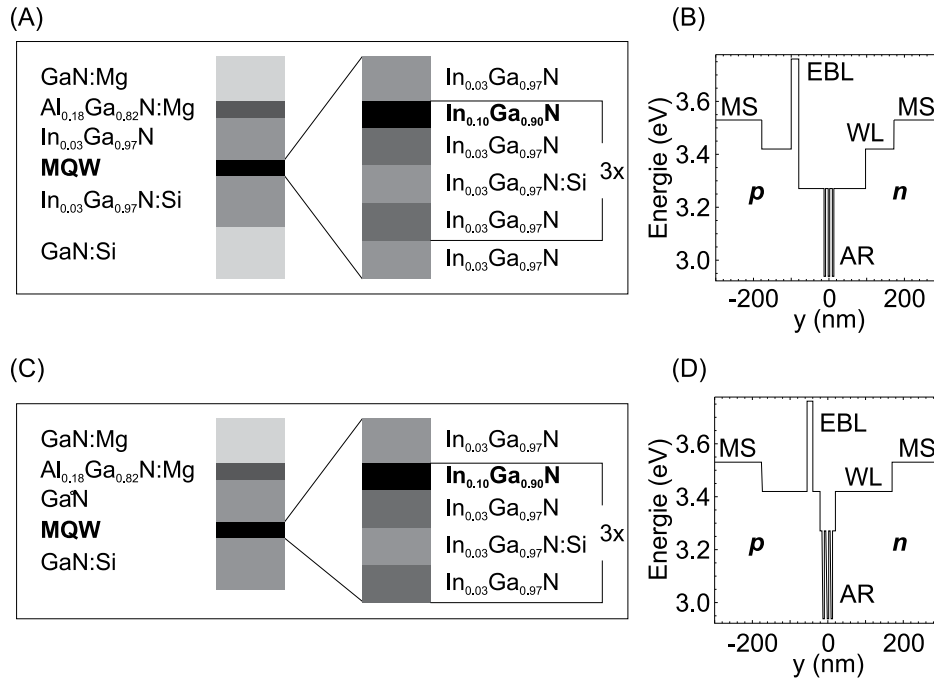


Abbildung 6.3: (A): Schema der Folge der einzelnen Schichten der LD mit dem InGaN-Wellenleiter. Die Vergrößerung zeigt die Abfolge der epitaktischen Schichten der als aktives Medium verwendeten Quantengrabenstruktur. Die in der Vergrößerung in Klammern gesetzte Schichtfolge tritt drei mal hintereinander auf. (B): Bandlückenenergie der Schichtfolge als Funktion des Ortes in Wachstumsrichtung. Die Position der Quantengraben wurde in das Zentrum der Darstellung gelegt. Die p-dotierte Schicht (:Mg) findet sich bei negativen Positionswerten, die n-dotierte (:Si) bei positiven. MS: Mantelschicht, EBL: Elektronenblockerschicht, AR: Aktive Region, WL: Wellenleiter; (C): Schema der Folge der Heteroschichten der LD mit dem GaN-Wellenleiter., (D): Analog zu (B) für das Bauelement mit dem GaN-Wellenleiter.

NSOM ist in Kap. 3.3 beschrieben. Die Verwendung dieses nanoskopischen experimentellen Ansatzes macht es möglich, die Strukturen der Laserdioden (LD) mit sub-Wellenlängenauflösung zu untersuchen. Dies wiederum ermöglicht genaue Analysen der Eigenschaften der in die Dioden integrierten Wellenleiter und des p-n-Überganges. Die NSOM-Scans erfolgten auf den unverspiegelten Facetten der LD und wurden als Linienscans längs der Wachstumsrichtung sowie als Flächenscans parallel und senkrecht zur Wachstumsrichtung vorgenommen. Es wurden sowohl reine PL-Scans bei einer Anregung von 3.81 eV durchgeführt als auch Scans, in denen simultan PL und PC aufgenommen wurden. Die reinen PL-Experimente wurden im “*excitation-collection-mode*” durchgeführt (vgl. Kap. 3.3). Bei den kombinierten PL/PC-Experimenten wurden die LD passiv als Photodetektoren bzw. Photodioden verwendet. In diesen Experimenten standen 2 verschiedene Anregungswellenlängen zur Verfügung: Die 3.81 eV-Linie eines HeCd-Lasers (325 nm) und das Licht eines bei 3.04 eV (408 nm) emittierenden Diodenlasers. Die Messung des Photostromes erfolgte über die Lock-In-Technik (SR-830). Die hier für die Verwendung der Lock-In-Technik erforderliche Modulation der Anregung macht die Messung des Photostromes zu einer Wechselstrommessung. Die Modulationsfrequenz der Anregung betrug 36 Hz. Die Modulation erfolgte entweder über einen Chopper (HeCd-Laser) oder eine direkte elektronische Modulation des zur Anregung ver-

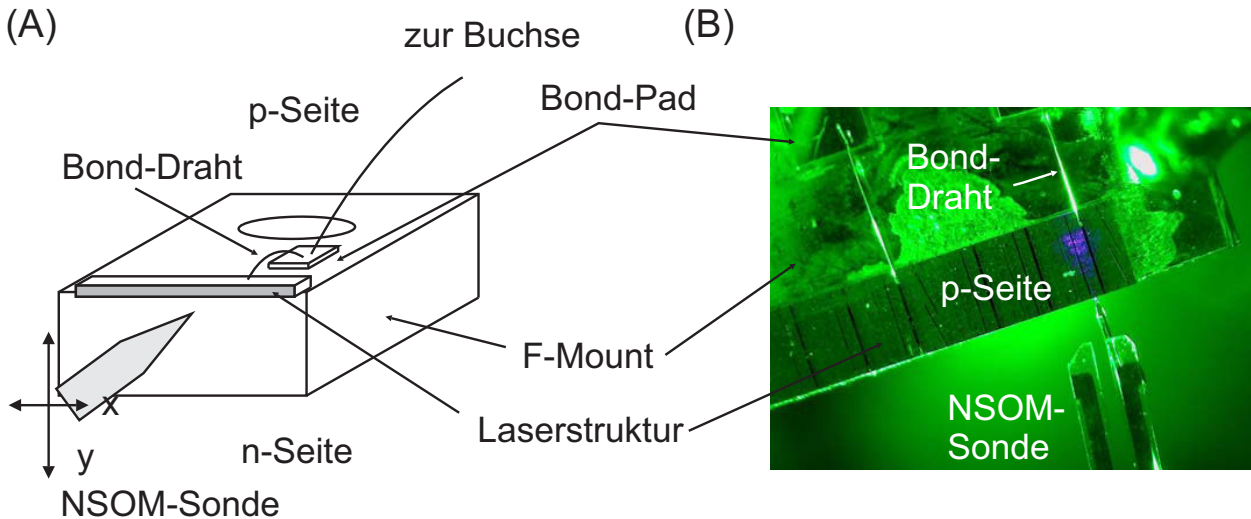


Abbildung 6.4: (A): Schema des Probenaufbaus: Die Laserstruktur ist auf der n-Seite mit Indium auf einen vergoldeten Kupferblock gelötet. Von der p-Seite der Laserstruktur führt ein Bonddraht zu einem Bond-Pad. Der Anschluss zu Laborgeräten erfolgt über eine SMA-Buchse. NSOM-Messungen wurden auf der Facette der Laserdiode durchgeführt. (B): Lichtmikroskopische Aufnahme einer fertig kontaktierten Laserstruktur mit vorpositionierter NSOM-Sonde (Draufsicht).

wendeten Diodenlasers.

Bei Raumtemperatur beträgt der Absorptionskoeffizienten für GaN bei einer Anregung von 3.81 eV (325 nm) $\alpha(\lambda = 325\text{nm}) \sim 1.25 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-1}$ [192]. Damit beträgt die Abklinglänge in der Laserstruktur ($1/e$ -Wert) 80 nm, so dass hier nur die Oberfläche der Bauelemente angeregt wird. Die optischen Eigenschaften der Bauelemente- im Speziellen sind hier die Eigenschaften des Wellenleiters gemeint- lassen sich durch die Anregung der LD mit dem Licht der 408 nm-Quelle (3.04 eV) untersuchen: Hier absorbiert nur die aktive Region der Bauelemente und das in das Bauelement eingekoppelte Licht breitet sich längs des Wellenleiters aus. Damit geben diese Experimente Auskunft über die Eigenschaften der im Wellenleiter propagierenden Moden.

6.3.1 Nahfeld-Photolumineszenz

6.3.1.1 InGaN-Wellenleiter

In Abb. 6.5(A) ist ein Bild eines NSOM-Scans längs der Wachstumsrichtung (y) der Laserstruktur mit dem InGaN-Wellenleiter gezeigt. Die Anregungsenergie betrug 3.81 eV. In der Darstellung ist die spektrale Intensität der PL der Struktur gegen die Position der NSOM-Sonde auf der Facette aufgetragen. Von den Spektren des Linienscans wurden der Mittelwert des Hintergrundrauschens subtrahiert. Die Falschfarbendarstellung zeigt die auf das Intervall $[0, 1]$ skalierten spektralen Intensitäten längs der Scanlinie. Das Bild besteht aus 40 Spektren, welche auf der Facette der Laserdiode aufgenommen wurden. Die räumliche Separation zwischen den einzelnen Messpunkten beträgt $\Delta y = 50 \text{ nm}$.

In der Abbildung kann man deutlich die PL der verschiedenen Komponenten bzw. Materialien der Laserstruktur sehen. Die Scan-Position mit der Koordinate $y = 0$ wurde dem Zentrum der aktiven Region, d.h. der Position der Quantengräben zugeordnet. Die Emission

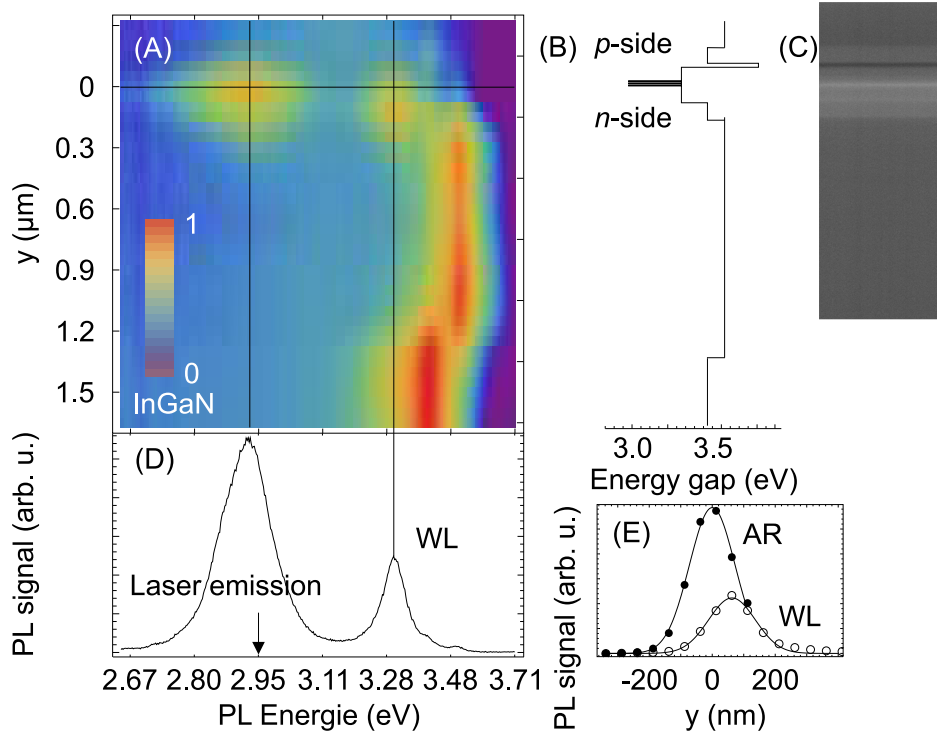


Abbildung 6.5: (A): Linienscan der Laserstruktur mit dem InGaN-Wellenleiter entlang der Wachstumsrichtung y . Die räumliche Schrittweite zwischen den Messpunkten der Spektren beträgt $\Delta y = 50$ nm. Die Anregungsenergie betrug 3.81 eV. Der räumliche Nullpunkt ($y = 0$ μm) befindet sich an der Position der Quantengraben. Der n-dotierte Bereich des Bauelements befindet sich im Bereich mit $y > 0$ μm . Die Falschfarbendarstellung zeigt die auf das Intervall $[0, 1]$ skalierten spektralen Intensitäten des Scans. Der Mittelwert des Messrauschens wurde von den Spektren subtrahiert. (B): Bandlückenenergie der Laserstruktur als Funktion der Raumkoordinate längs der Wachstumsrichtung der Heterostruktur. Bei $y = 0$ μm befindet sich die Quantengrabenstruktur. (C): Elektronenmikroskopische Aufnahme des Bauteils. Die Unterschiede im Kontrast werden durch die verschiedenen epitaktischen Schichten mit unterschiedlichen Materialzusammensetzungen verursacht. (D): Spektrum der Quantengrabenstruktur und des Wellenleiters des Bauteils. Die Spektren wurden bei $y = 0$ aufgenommen (gebrochene horizontale Linie in Abb. (A)). (E): Spektrale Integration als Funktion des Ortes (2.83 eV-3.02 eV (Quantengraben, AR); 3.25 eV-3.34 eV (Wellenleiter, WL)).

der Quantengraben findet man bei einer Energie von 2.93 eV. In Abb. 6.5(A) ist außerdem bei $y \sim 0.1$ μm die Signatur des 75 nm breiten InGaN:Si-Wellenleiters zu erkennen. Die sich von $y \sim 0.15$ μm bis $y \sim 1.2$ μm erstreckende Struktur im PL-Scan in Abb. 6.5(A) gehört zur n-dotierten Mantelschicht ($\text{Al}_{0.12}\text{Ga}_{0.88}\text{N:Si}$). Im Anschluss daran findet man, beginnend bei $y = 1.2$ μm , die PL der GaN:Si-Pufferschicht. In der Auftragung der berechneten Bandlückenenergien gegen die Position in der Struktur (Abb. 6.5(B), vgl. Tab. 6.2 (B5485-1D)) kann man bei $y = 0$ deutlich die Quantengraben erkennen. Die nach Gleichung 6.1 berechnete Bandlücke für die Quantengraben beträgt 2.94 eV. Die Quantengraben umschließend findet man den InGaN Wellenleiter ($\text{In}_{0.03}\text{Ga}_{0.97}\text{N}$, 3.28 eV). Das Maximum der Bandlückenenergie

im p-dotierten Bereich des Bauelementes ist die Elektronenblockerschicht bei einer Energie von 3.76 eV. Die Bandlückenenergien der Mantelschichten ($y \sim (0.2\text{--}1.2) \mu\text{m}$) in der Abbildung sind die Mittelwerte der Bandlückenenergien der die Schichten bildenden Legierungen GaN:Si und $\text{Al}_{0.12}\text{Ga}_{0.88}\text{N:Si}$ im n-Bereich bzw. GaN:Mg und $\text{Al}_{0.12}\text{Ga}_{0.88}\text{N:Mg}$ im p-dotierten Bereich des Bauelementes. Ohne die jeweiligen Dotierungen einzubeziehen wurde für GaN eine Bandlücke von 3.42 eV angenommen [177, 178]. Die mit Aluminium legierten Teile der Heterostruktur ($\text{Al}_{0.12}\text{Ga}_{0.88}\text{N}$) haben nach Gl. 6.1 eine Bandlückenenergie von 3.64 eV, so dass die in Abb. 6.5(B) gezeigten Mittelwerte eine Energie von 3.53 eV haben.

In Abbildung 6.5(C) ist eine elektronenmikroskopische Aufnahme der aktiven Region gezeigt.² Eine Analogie zu dem Linienscan aus Abbildung 6.5(A) ist deutlich zu erkennen. Der der Elektronenblockerschicht zugeordnete Bereich hat einen im Vergleich zu den anderen Heteroschichten hohen Kontrast. Die Zone direkt darüber ist der Wellenleiter. In einer nahezu gleichen Kontraststufe findet man den zweiten Teil des p-dotierten Wellenleiters direkt unterhalb der Elektronenblockerschicht. Der sich daran anschließende nahezu weiße Teil der Aufnahme zeigt die Quantengraben des Laserbauelementes sowie angrenzend daran den n-dotierten Teil des Wellenleiters. Ein Schnitt des Linienscans bei $y = 0$ liefert das in Abb. 6.5(D) gezeigte Spektrum. Das Maximum der PL-Bande bei 2.93 eV wird der aktiven Region zugeordnet. Die zweite spektrale Signatur bei 3.31 eV wird durch den n-dotierten Teil des Wellenleiters verursacht. Dem Galliumnitrid sind hier 3% Indium zugesetzt ($\text{In}_{0.03}\text{Ga}_{0.97}\text{N:Si}$). Die Zuordnung wird gestützt durch jeweils einen Scan bei der Wellenlänge der aktiven Zone und der Emissionswellenlänge des Wellenleiters. Die Ergebnisse dieser Untersuchung sind in Abb. 6.5(E) gezeigt. Der räumliche Abstand der Maxima beider Signaturen beträgt $\sim 60 \text{ nm}$, was mit der räumlichen Abfolge der Heteroschichten korreliert (vgl. Kap. 6.2).

Neben den NSOM-Linienscans wurden zweidimensionale NSOM-PL-Scans auf den Facetten der LD durchgeführt. Die Ergebnisse dieser Scans sind in Abb. 6.6 gezeigt. In Abbildung 6.6(A) sieht man die Intensitäten der PL der epitaktischen Schichten in Abhängigkeit vom Ort auf der Laserfacette. Im obersten Feld von (A) ist die integrierte PL der Quantengraben aufgetragen (AR-PL). Entlang des Verlaufes der epitaktischen Schicht in x -Richtung ist eine Variation der Emissionsintensität der Quantengrabenlumineszenz zu erkennen. Die Inhomogenität zeigt sich auf Längenskalen von ca. $1 \mu\text{m}$. Im Feld darunter ist die integrierte PL des Wellenleiters in Abhängigkeit vom Ort auf der Laserfacette gezeigt (WL-PL). Ähnlich wie im Fall der Quantengraben kann auch hier eine ausgeprägte Inhomogenität in der Emissionsintensität ausgemacht werden. Die Längenskala der Variation ist $\sim 0.5 \mu\text{m}$. Das mit MS-PL bezeichnete Feld zeigt die integrierte Emission der GaN-Strukturpufferschicht (vgl. Kap. 6.2). Auch hier ist eine Variation der Intensität der Emission zu beobachten. Die Längenskala, auf der die Inhomogenitäten in x -Richtung auftreten, beträgt $\sim 1 \mu\text{m}$. Die über den Scanbereich aufgenommene Topographie ist entlang der x -Richtung homogen. Allerdings gibt es eine Variation der Topographie in y -Richtung des Scans: Zwischen Strukturpufferschicht und Quantengraben befindet sich eine weniger erhabene Zone. Die Variationstiefe der Topographie beträgt 30 nm (Spitze-Spitze-Wert). Abbildung 6.6(B) zeigt die Spektren der Laserstruktur entlang der im obersten Feld von Abb. 6.6(A) eingezeichneten Linie. Für die Darstellung wurde jeweils eine Konstante zu den Spektren addiert. Die Signatur der Quantengraben wurde in der Darstellung mit AR, die des InGaN-Wellenleiters mit WL bezeichnet. Die Spektren der Mantelschicht wurden mit MS gekennzeichnet. Während die Emissionswellenlänge der Mantelschicht nur marginale Fluktuationen zeigt, zeigen sowohl die Emissionen des Wellenleiters als auch die der Quantengraben Variationen der Emissionsenergie in Abhängigkeit vom Ort auf der Laserfacette.

²U. Zeimer; AG M.Kneissl, Ferdinand-Braun-Institut Berlin

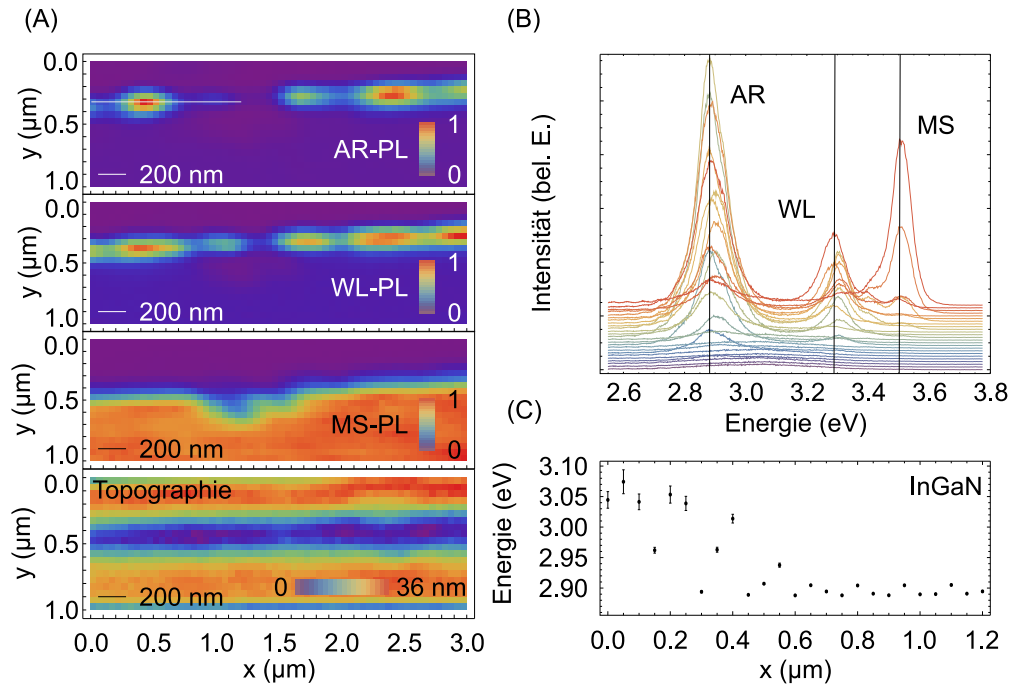


Abbildung 6.6: (A): Normierte PL-Intensitäten in den Spektralbereichen der Interbandemission der jeweiligen epitaktischen Schichten der Laserstruktur mit InGaN Wellenleiter sowie Bauteiltopographie auf der Facette. Von oben nach unten: Räumlich aufgelöste PL-Intensität des Quantengrabens der Laserstruktur mit dem InGaN-Wellenleiter (AR-PL). Man erkennt eine räumliche Inhomogenität auf Längenskalen von $\sim (0.5\text{--}1.0)\,\mu\text{m}$.; Räumlich aufgelöste PL-Intensität des InGaN-Wellenleiters (WL-PL). Die Inhomogenität im PL-Scan deckt sich annähernd mit der Inhomogenität in der Emission des Quantengrabens; Räumlich aufgelöste PL-Intensität der Mantelschicht (MS-PL). Im Zentrum des Scanbereiches ist eine Inhomogenität in der integrierten Emission zu erkennen.; Topographie des Scanbereiches. Im Gegensatz zu den Karten der integrierten PL erscheint das topographische Profil der untersuchten Region weitestgehend homogen in x-Richtung.; (B): Spektren der Laserstruktur entlang der im obersten Feld von Abbildung (A) eingezeichneten weißen Linie (AR: Quantengraben, WL: Wellenleiter, MS: Mantelschicht). Man erkennt Variationen der Emissionsenergie der PL-Signatur des Quantengrabens und des Wellenleiters. Zu den Spektren wurde für die Darstellung jeweils ein Offset addiert.; (C): Emissionsenergie des Quantengrabens in Abhängigkeit des Ortes auf der Laserstruktur. Das dargestellte energetische Profil wurde längs der im obersten Feld von (A) eingezeichneten weißen Linie aufgenommen. Die energetische Variation in dem dargestellten Bereich beträgt ca. 150 meV.

In Abb. 6.6(C) schliesslich ist die Variation der Emissionsenergie der Quantengraben als Funktion des Ortes auf der Laserfacette gezeigt. Das Profil in der Darstellung wurde entlang der in Abb. 6.6(A) im obersten Feld (AR-PL) dargestellten weißen Linie ausgewertet. Die sich hier ergebende energetische Variationsbreite beträgt etwa 150 meV (Spitze-Spitze-Wert).

6.3.1.2 GaN-Wellenleiter

Analog zu der mit dem Wellenleiter aus InGaN versehenen Laserdiode wurden außerdem PL-Linienscans an einem Bauelement mit einem GaN-Wellenleiter durchgeführt. Die Anregungsenergie betrug 3.81 eV. Das Resultat eines NSOM-PL-Linienscans für das Bauelement ist in Abb. 6.7 gezeigt. Abb. 6.7(A) zeigt die Falschfarbendarstellung der PL-Intensitäten eines Linienscans längs der Wachstumsrichtung der epitaktischen Schichten des Bauelements. Von den Spektren wurde der Mittelwert des Hintergrundrauschens subtrahiert. Die Intensitäten der Spektren wurden auf das Intervall $[0, 1]$ skaliert. Die p-dotierte Seite der Struktur ist bei Koordinaten mit $0 > y$ zu finden. Für Werte $0 < y$ findet man in der Abbildung die n-dotierte Seite der LD. Der Scan besteht aus 40 Spektren von Messpunkten in einem Abstand von $\Delta y = 50$ nm. Bei einer Energie von 2.96 eV erkennt man die PL der Quantengraben der Struktur ($y = 0$). Die PL der Quantengraben ist räumlich von der PL der Wellenleiter umschlossen. Die Signaturen der Wellenleiter findet man bei $y \sim -150$ nm und $y \sim 150$ nm bei jeweils einer Energie von 3.42 eV. Die Signaturen bei $y > 150$ nm wird der n-seitigen $\text{Al}_{0.12}\text{Ga}_{0.88}\text{N}$ -Mantelschicht (~ 3.5 eV) sowie der GaN-Strukturpufferschicht (3.42 eV) zugeordnet.

Abbildung 6.7(B) zeigt die nach Gl. 6.1 berechneten Bandlückenenergien, wobei die jeweiligen Dotierungen bei der Berechnung unberücksichtigt blieben. Die Quantengraben liegen bei $y = 0$. Die gleiche Zuordnung wurde in der in Abb. 6.7(C) dargestellten elektronenmikroskopischen Aufnahme der Heterostruktur vorgenommen.³ Die Bereiche verschiedenen Kontrastes werden durch die verschiedenen epitaktischen Schichten verursacht. Besonders auffällig sind hier zwei dünne Linien mit einer hohen Kontrastdifferenz bei $y = 0$. Die nahezu weiße Linie wird durch die Quantengraben verursacht. Die bei Koordinaten mit $y < 0$ zu findende und im Vergleich zu ihrer Umgebung kontrastreiche Linie wird durch die Elektronenblockerschicht verursacht.

In Abb. 6.7(D) sieht man ein Spektrum der Laserstruktur. Das Spektrum wurde bei der Scan-Koordinate $y = 0$ aufgenommen. Bei einer Energie um ~ 2.95 eV ist die spektrale Signatur der Quantengraben zu finden. Das bei einer Emissionsenergie um 3.42 eV zentrierte Maximum ist die PL des Wellenleiters. Die dritte spektrale Signatur ist die PL der AlGaN-Mantelschicht (~ 3.5 eV). Abb. 6.7(E) schließlich zeigt spektrale Integrationen der aktiven Region der Laserstruktur und des Wellenleiters in Abhängigkeit von y . Der Integrationsbereich für die PL der Quantengraben reichte von 2.87 eV bis 3.03 eV. Die PL des Wellenleiters wurde von 3.35 eV bis 3.43 eV integriert. Der räumliche Versatz zwischen den Maxima der integrierten PL-Signaturen beträgt $\Delta y \sim 200$ nm.

In Abbildung 6.8(A) sind orts aufgelöste PL-Scans der LD mit dem GaN-Wellenleiter gezeigt. Im obersten Feld von (A) ist die integrierte Emission der Quantengraben des Bauteils in Abhängigkeit vom Ort auf der Probe gezeigt (AR-PL). Das Lumineszenzbild zeigt sich homogen. Im mit WL-PL beschrifteten Feld ist die räumlich aufgelöste PL des GaN-Wellenleiters gezeigt. Im n-dotierten Bereich findet man entlang des Quantengrabens bzw. in x -Richtung einen homogenen Verlauf der PL bei der Emissionswellenlänge des Wellenleiters. Im p-dotierten Bereich sind Inhomogenitäten der PL zu erkennen. Für die Störungen in der

³U. Zeimer, AG M. Kneissl, Ferdinand-Braun-Institut Berlin

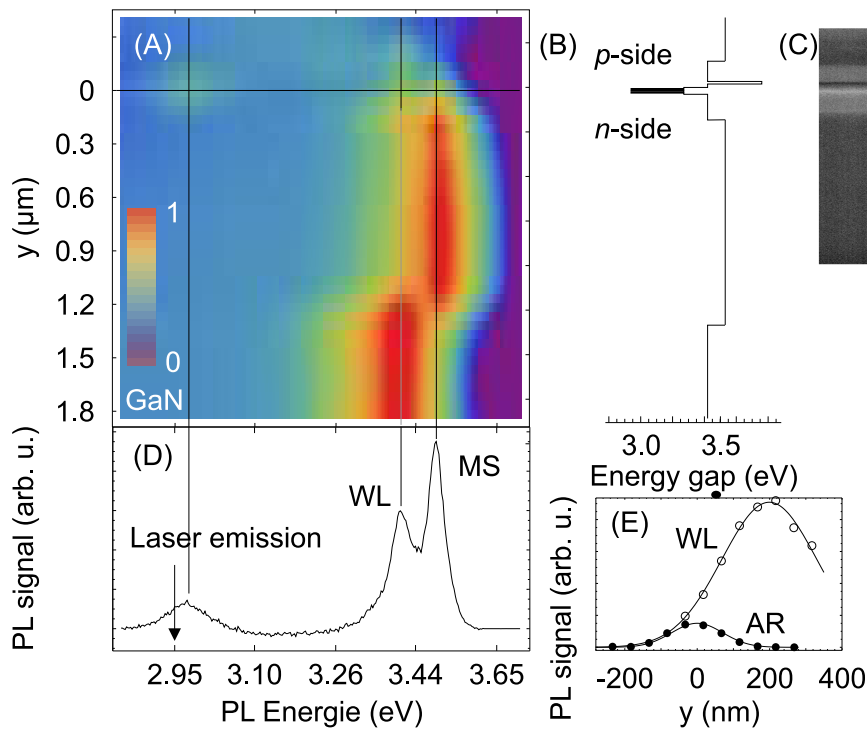


Abbildung 6.7: (A): Linienscan des Laserbarrens mit GaN-Wellenleiter entlang der Wachstumsrichtung y . Die räumliche Schrittweite zwischen den Messpunkten der Spektren betrug $\Delta y = 50$ nm. Die Anregungsenergie betrug 3.81 eV. Der Orts-Nullpunkt ($y = 0 \mu\text{m}$) wurde der Emission der Quantengraben zugeordnet. Der n-dotierte Bereich des Bauteils befindet sich im Bereich mit $y > 0 \mu\text{m}$. Von den Spektren wurde der Mittelwert des Hintergrundrauschens subtrahiert. Die Falschfarbendarstellung zeigt die auf das Intervall $[0, 1]$ skalierten Intensitäten der Spektren. (B): Bandlückenenergie der Laserstruktur als Funktion der Raumkoordinate längs der Wachstumsrichtung der Heterostruktur. Bei $y = 0 \mu\text{m}$ liegt die Position des Quantengraben. (C): Elektronenmikroskopische Aufnahme des Bauelementes. Die Unterschiede im Kontrast werden durch die verschiedenen epitaktischen Schichten verursacht. (D): Spektrum der Quantengrabenstruktur und des Wellenleiters des Bauelementes. Die Spektren wurden bei $y = 0$ aufgenommen (gebrochene horizontale Linie in Abb. (A)). (E): Spektrale Integration als Funktion des Ortes (2.87 eV-3.03 eV (Quantengraben, AR); 3.35 eV-3.43 eV (Wellenleiter, WL)).

Homogenität der PL findet man eine Längenskala von ~ 200 nm. Der n-dotierte Bereich der Mantelschicht zeigt eine räumlich homogene Emission entlang der x -Koordinate. Die Topographie des Bauteils zeigt eine Vertiefung zwischen den Positionen der Mantelschicht und des Quantengraben entlang der y -Achse. Längs der x -Achse ist die Topographie homogen.

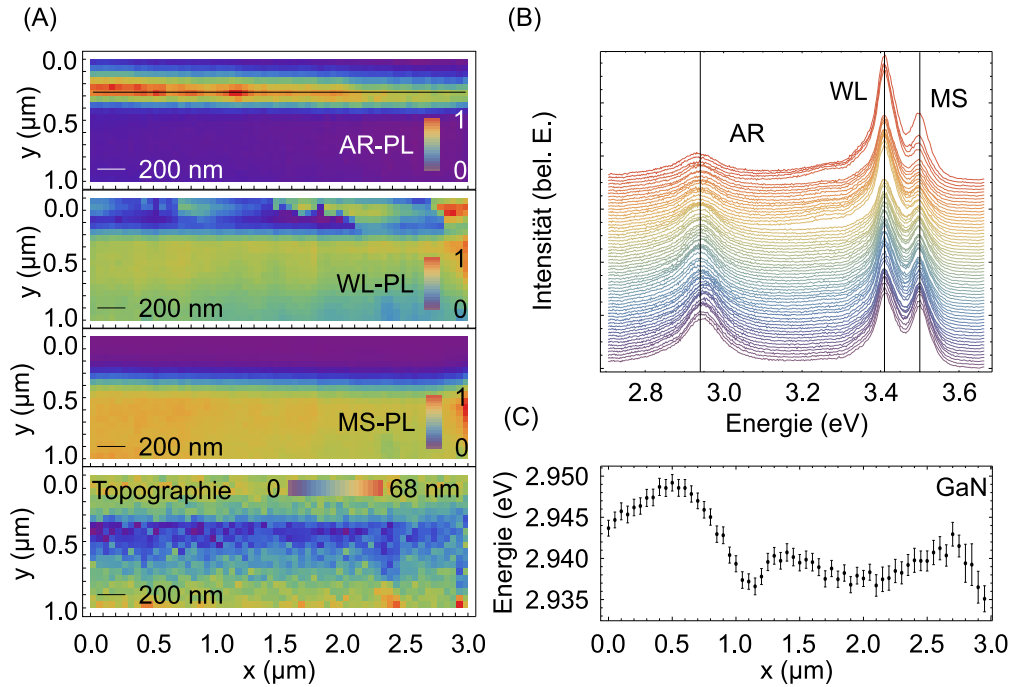


Abbildung 6.8: (A): Normierte PL-Intensitäten in den Spektralbereichen Interbandemission der jeweiligen Heteroschichten und Topographie der Laserstruktur mit GaN-Wellenleiter. Von oben nach unten: Räumlich aufgelöste PL-Intensität des Quantengrabens der Laserstruktur mit dem GaN-Wellenleiter (AR-PL); WL-PL: Räumlich aufgelöste PL-Intensität des GaN-Wellenleiters. Im Photolumineszenzbild ist eine Inhomogenität des Scans zu sehen.; MS-PL: Räumlich aufgelöste PL-Intensität der Mantelschicht. Das PL-Bild zeigt sich homogen entlang der Grenzfläche zur aktiven Region bzw. des Wellenleiters. Topographie: Das topographische Profil der untersuchten Region zeigt sich weitestgehend homogen in x-Richtung.; (B): Spektren der Laserstruktur entlang der im obersten Feld von Abbildung (A) eingezeichneten schwarzen Linie (AR: Quantengraben, WL: Wellenleiter, MS: Mantelschicht). Zu den Spektren wurde für die Darstellung jeweils ein Offset addiert.; (C): Emissionsenergie des Quantengrabens in Abhängigkeit des Ortes auf der Laserstruktur. Das dargestellte energetische Profil wurde längs der im obersten Feld von (A) eingezeichneten schwarzen Linie aufgenommen. Die energetische Variation in dem dargestellten Bereich beträgt ca. 12 meV.

Abbildung 6.8(B) zeigt die Photolumineszenzspektren der Laserdiode entlang der im obersten Feld von (A) eingezeichneten schwarzen Linie. Die Variation der energetischen Schwerpunktlage der PL beträgt von Maximum zu Maximum ca. 12 meV. Eine Auftragung der Energie des Maximums der Quantengraben-PL entlang der schwarzen Markierung in (A) ist in Abb. 6.8(C) gezeigt.

6.3.2 Kombinierte Messungen von Photolumineszenz und Photostrom

Die in den folgenden Abschnitten gezeigten Ergebnisse stammen aus kombinierten PL- und PC- Messungen nach einem Scanschema, bei dem *während* der Messung die Anregungswellenlänge geändert wurde. Der NSOM-Scanbereich ist in Zeilen und Spalten aufgeteilt. Jede NSOM-Zeile wird erst vorwärts und anschließend rückwärts mit einer bestimmten Schrittweite durchfahren. Bei jedem Schritt wird simultan die Messung der PL und des PC vorgenommen. Nachdem eine Scanzeile rückwärts durchlaufen wurde, erfolgt der Wechsel in die nächste Spalte des Scan-Rasters. Durch die Verwendung von verschiedenen Anregungsenergien während Vorwärts- und Rückwärtsscan kann eine räumliche Zuordnung von PL- bzw. PC-Daten zu den Komponenten der Heterostrukturen erfolgen. Die zur Anregung der Laserstrukturen verwendeten Energien lagen einmal bei 3.04 eV (408 nm, quasi-resonant zum Quantengraben) und bei 3.81 eV (325 nm), d.h. nicht-resonant oberhalb der Bandlücke aller Komponenten der Struktur. Bei der resonant zum Quantengraben angeregten PL koppeln die Photonen der Anregung (3.04 eV) an die Fundamentalmode des symmetrisch um den Quantengraben aufgebauten Wellenleiters und werden innerhalb der ersten $\sim 10 \mu\text{m}$ von der Quantengrabenstruktur absorbiert [193–195]. Die PL wird damit ausschliesslich von den Quantengraben emittiert. Damit korreliert der Ort des maximalen PL-Signals bei der resonanten Anregung mit dem Ort des Zentrums des Multiquantengrabens. Dieses Signal wird zur Bestimmung der Position des Quantengrabens verwendet.

Unter der Annahme, daß räumliche Driftprozesse während des Durchlaufens einer Spalte des Rasters vernachlässigt werden können, können die räumlichen Positionen aller anderen PL- und PC-Signale relativ zum Maximum der resonanten PL und damit der Position des Multiquantengrabens ausgerichtet werden. Die quasi-resonante Anregung bei 3.04 eV macht Beobachtungen der Eigenschaften des Wellenleiters, wie z.B. des Modenprofils, möglich. Mit der zweiten, hochenergetischen und nicht-resonanten Anregung (3.81 eV), werden sämtliche Komponenten der Laserstruktur optisch angeregt. Damit werden Aussagen über die elektronische Struktur des Bauteils möglich.

6.3.2.1 InGaN-Wellenleiter

Folgende Datensätze wurden aufgenommen: PL bei einer Anregung von 3.04 eV, PL bei 3.81 eV, PC bei 3.04 eV und PC bei einer Anregung von 3.81 eV. Jeder dieser Datensätze besteht aus sechs Scanlinien mit einer Schrittweite von 5 nm in y -Richtung, senkrecht zum Quantengraben. Die Schrittweite in x -Richtung, parallel zum Quantengraben, betrug $\Delta x = 50 \text{ nm}$. Von den Daten wurde der Mittelwert des Hintergrundrauschens subtrahiert. Anschließend wurden die Daten normiert. Für die Extraktion der in den folgenden Abschnitten gezeigten PL- bzw. PC-Profile wurde über die Daten aus den sechs Scanlinien des jeweiligen Datensatzes gemittelt (Mittelung in x -Richtung). Des weiteren wurde für jedes hier gezeigte Profil über jeweils 6 Werte in y -Richtung gemittelt. Für die PL-Daten erfolgte eine Integration des Spektrums über die Emission der Quantengraben (Integrationsbereich: 418–432 nm).

Trotz Variationen in den Intensitäten der jeweiligen Profile (PL/PC) von Scanlinie zu Scanlinie sind die Formen der betreffenden Signalverläufe nahezu identisch. Die Abweichungen zwischen den Signalintensitäten der Scanlinie mit der kleinsten Signalamplitude zu der mit der größten Signalamplitude betrugen 35% für die PL bei einer Anregung von 325 nm, 20% für die PL bei einer Anregung von 408 nm, 18% für den PC bei einer Anregung von 325 nm sowie 8% für den PC bei einer Anregung von 408 nm.

Die normierten und zusammengefassten Daten der PL- und PC-Messungen sind in Abb. 6.9

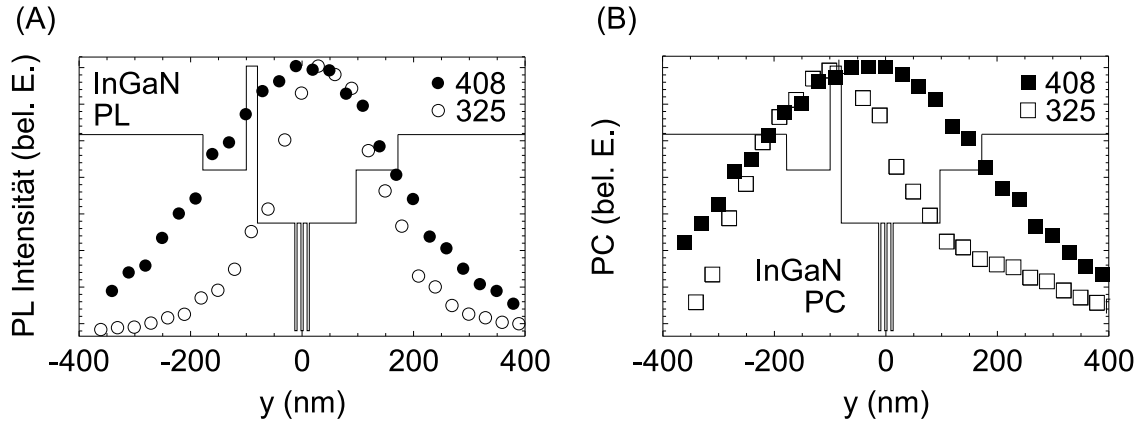


Abbildung 6.9: (A): PL Profile der Laserstruktur mit InGaN-Wellenleiter. Die bei 3.04 eV (408 nm) angeregte PL (schwarz) dient als Positionsmarke für den Ort der Quantengraben: Das Maximum des Profils wurde mit der Lage der Quantengraben assoziiert. Das PL-Profil der hochenergetischen Anregung ist mit weißen Plotmarkern gekennzeichnet. (B): Profile der Photoströme bei Anregungen von 3.04 eV (408 nm) (schwarz) und bei 3.81 eV (325 nm) (weiß). Zur Orientierung sind bei (A) und (B) Schemen der energetischen Quantengrabenstruktur eingefügt (bel. Einheiten).

gezeigt. In Abb. 6.9(A) sind die PL-Daten der Quantengraben-Emission der 408 nm- und der 325 nm-Anregung gegen die Position längs der Wachstumsrichtung der Laserstruktur aufgetragen.

Die Intensitätsverteilung der bei 325 nm angeregten PL zeigt einen räumlichen Versatz gegenüber der Position mit $y = 0$ von 45 nm. In Abbildung 6.9(B) sind die räumlichen Profile des Photostromes aufgetragen. Beide Kurven zeigen eine räumliche Asymmetrie. Die Maxima der Kurven sind in Richtung der p-dotierten Zone bzw. in Richtung der Elektronenblockerschicht verschoben. Das Maximum des bei 3.81 eV (325 nm) angeregten Photostromes fällt mit der räumlichen Lage der Elektronenblockerschicht zusammen ($y \sim -92$ nm). Der bei einer Energie von 3.04 eV (408 nm) angeregte PC zeigt eine Verschiebung von ~ -33 nm in Richtung des p-dotierten Bereiches.

6.3.2.2 GaN-Wellenleiter

Analoge Untersuchungen wurden für eine Laserstruktur mit einem GaN-Wellenleiter durchgeführt. Die Schrittweiten der Scans in x - und y -Richtung, der Wechsel der Anregungswellenlängen während der Scans sowie die Normierungs- und Mittelungsprozeduren waren identisch mit den in Kap. 6.3.2.1 beschriebenen Messungen. In Abb. 6.10(A) sind die PL-Profile der Quantengraben der Laserstruktur mit dem GaN-Wellenleiter gezeigt. Der Ort des Maximums des aus der bei 3.04 eV (408 nm) angeregten PL extrahierten Profils ((A), schwarz) wurde mit der Lage der Quantengraben assoziiert. Die Positionen der anderen Profile wurden relativ dazu ausgerichtet. Das Profil der bei 3.81 eV (325 nm) angeregten PL ist in Abbildung 6.10 mit weißen Kreisen gekennzeichnet. Das hochenergetisch angeregte PL-Profil weist gegenüber der Lage der Quantengraben ($y = 0$) eine Verschiebung des Maximums von ~ 75 nm auf.

Teil (B) der Abbildung zeigt die Profile der Photoströme für die hochenergetische Anregung (3.81 eV, weiß) sowie für die zu den Quantengraben resonante Anregung (3.04 eV, schwarz).

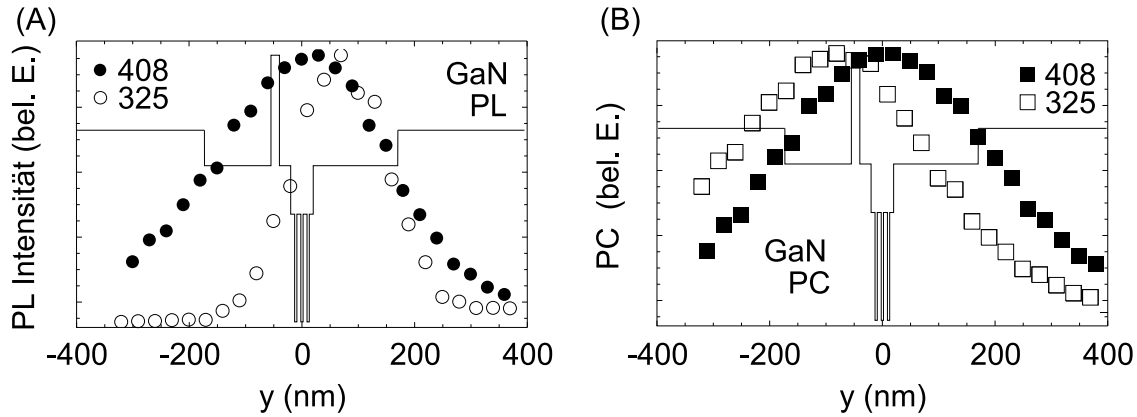


Abbildung 6.10: (A): PL Profile der Quantengraben der Laserstruktur mit GaN-Wellenleiter. Die bei 3.04 eV (408 nm) angeregte PL (schwarz) dient als Positionsmarke für den Ort der Quantengraben: Das Maximum des Profils wurde mit der Lage der Quantengraben assoziiert. Das PL-Profil der hochenergetischen Anregung ist mit Kreisen gekennzeichnet. (B): Profile der Photoströme bei Anregungen von 3.04 eV (408 nm) (schwarz) und bei 3.81 eV (325 nm) (weiß). Zur Orientierung sind bei (A) und (B) Schemen der energetischen Quantengrabenstruktur eingefügt (bel. Einheiten).

Zur Orientierung ist in die Grafiken der PL- und PC-Profile jeweils noch die Struktur des untersuchten Bauteils eingefügt. Die Verschiebung relativ zu $y = 0$ beträgt für die bei 3.81 eV (325 nm) angeregte PL 70 nm in Richtung der n-dotierten Zone des Bauelements. Im Falle der Anregung des PC bei 3.81 eV findet man eine Verschiebung von ~ -93 nm in Richtung der p-dotierten Zone, womit das räumliche Maximum des Photostromes hier mit der Lage der Elektronenblockerschicht zusammenfällt. Für den bei 3.04 eV angeregten Photostrom findet man eine Verschiebung des PC-Maximums von ~ 8 nm in Richtung der n-dotierten Zone.

6.3.3 Diskussion

Der Vergleich der stationären Photolumineszenzen der Linienscans beider Laserbauteile mit den nach Gl. 6.1 berechneten Bandlückenenergien zeigt eine gute Übereinstimmung. In der Si-dotierten Zone der Laserstrukturen findet man überall eine stark ausgeprägte PL, was auch von anderen Autoren beobachtet wurde [196]. Die Lumineszenz im n-dotierten Bereich des Bauteils bietet außerdem einen Indikator für eine hohe Qualität der epitaktischen Schichten. Eine Löschung der PL über Defektzentren findet hier nur in einem marginalen Rahmen statt. Das Fehlen der PL im p-dotierten Bereich beider Laserbauelemente kann durch die Mg-Dotierung und intrinsische elektrische Felder erklärt werden, die zum räumlichen Intensitätsprofil des Photostromes beitragen. Weiterhin kann das Fehlen der PL im p-dotierten Bereich als Indikator für das Auftreten von Punktdefekten gelten, welche als “dunkle Fallenzustände” effektive Zentren für die Löschung der Interband-PL in diesem Bereich bereitstellen. Die räumlichen Positionen der integrierten PL der aktiven Zone und der jeweiligen Wellenleiter stimmen mit den in der Tabelle der epitaktischen Schichten angegebenen Abständen überein (vgl. Abb. 6.5(E) und Abb. 6.7(E)). Die Struktur mit dem InGaIn-Wellenleiter zeigt deutlich Inhomogenitäten in der räumlich aufgelösten PL der epitaktischen Schichten. Diese Inhomogenitäten korrelieren nicht mit der Topographie der Struktur. Die Emissionswel-

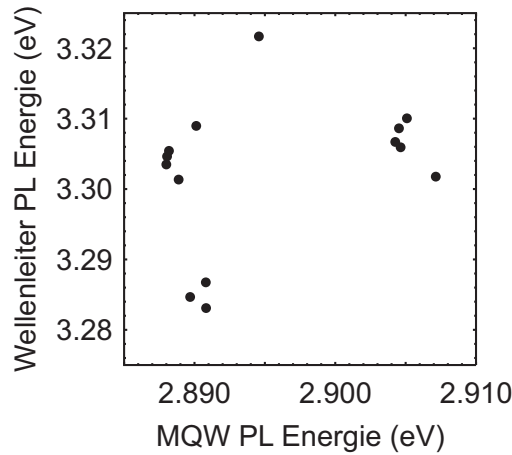


Abbildung 6.11: Korrelationsdiagramm der Emissionsenergien der Quantengraben (MQW) und des Wellenleiters der Laserdiode mit InGaN Wellenleiter. Die Emissionsenergien zeigen sich unkorreliert.

lenlängen bzw. -energien der Quantengraben und des Wellenleiters zeigen ebenfalls keine Korrelation (Abb. 6.11). Die Emissionswellenlänge wird im wesentlichen durch folgende Faktoren bestimmt. Die lokale Materialzusammensetzung der Probe ist einer dieser Faktoren. Wie oben beschrieben verschiebt die Beimengung einer weiteren Legierungs-Komponente zu einem binären Halbleiter dessen Bandlückenenergie. Lokale Variationen im Gehalt der zur Legierung des GaN verwendeten Materialien (In, Al) durch z.B. Diffusion aus Regionen verschiedener Stoffmengenanteile führen zu lokalen Verschiebungen der Bandlücke. In der Laserstruktur mit dem aus einer Indium-Gallium-Nitrid Legierung bestehenden Wellenleiter, zeigen die experimentellen Befunde der orts aufgelösten PL-Messungen Variationen in den Emissionsenergien der Wellenleiter und Quantengraben. In den Daten ist keine Korrelation der Emissionswellenlängen der Quantengraben und dem die Gräben umgebenden Wellenleiter zu erkennen. Dieser Befund spricht gegen eine Diffusion von Indium aus dem Wellenleiter in die Quantengraben oder umgekehrt- in diesem Falle sollten die spektralen Verschiebungen der jeweiligen Photolumineszenzen antikorreliert sein.

Innerhalb der Heteroschichten kann es lokale strukturelle Defekte geben, die Deformationspotentiale induzieren. Im vorliegenden Fall bieten diese eine bessere Erklärung für die spektrale Verschiebung. Ein weiteres Indiz für Materialspannungen als Ursache der Beobachtung ergibt sich aus dem Auftreten der spektralen Verschiebung sowohl in der den Wellenleiter konstituierenden Schicht als auch in der Schicht der aktiven Zone am selben Ort. Die energetische Variation in der Emission der Strukturelemente beträgt hier etwa 150 meV (Spitze-Spitze-Wert).

Für die Laserstruktur mit dem Wellenleiter aus GaN bietet sich ein davon verschiedenes Bild: Hier ist die energetische Variation der PL entlang des Quantengrabens etwa 13-mal kleiner. Daraus kann eine bessere strukturelle Qualität der Laserstrukturen ohne Indium-Beimengungen im Wellenleiter abgeleitet werden. Die Maxima der Intensitätsprofile der bei 408 nm angeregten PL wurden der räumlichen Lage der Quantengraben zugeordnet. Dies ist durch das Design der Laserstrukturen für einen Betrieb bei einer Wellenlänge von 420 nm gerechtfertigt. Die einzige absorbierende Komponente bei der 408 nm-Anregung sind die Quantengrabenstrukturen. Das Licht der Anregung propagiert im Wellenleiter entlang des Quantengrabens. Die im Wellenleiter integrierte Elektronenblockerschicht beeinflusst die Ausbreitung der Mode, bedingt durch ihre geringen Abmessungen im Vergleich zur Wel-

lenlänge, nicht ($\sim \lambda/20$). Damit kann der Wellenleiter als symmetrisch angesehen werden. Damit ist auch die Symmetrie der im Wellenleiter propagierenden Mode gegeben.

Das Maximum PL bei der hochenergetischen Anregung (3.81 eV) zeigt eine räumliche Verschiebung von ca. 30 nm relativ zur Position der Quantengraben. Neben der strahlenden Rekombination in den jeweils angeregten Komponenten kommt es zum nichtstrahlenden Anregungsträgerabbau. Die beiden eben genannten Rekombinationsprozesse führen zu einem Anregungsabbau, der in Konkurrenz zur Drift der Träger in Richtung der aktiven Zone steht. Im p-dotierten Bereich ist eine effektive Löschung der Lumineszenz zu erkennen, welche auf einen Einfang der Träger in Defekte und anschließende nichtstrahlende Rekombination der Anregungen schließen lässt.

Im Gegensatz zu den bei einer Anregung von 408 nm aufgenommenen PL-Profilen sind die PC-Profile asymmetrisch im Raum. Das bei einer Anregung von 325 nm aufgenommene PC-Profil zeigt dies besonders deutlich. Hier ist das Maximum des Photostromes etwa 120 nm relativ zum Quantengraben in Richtung des p-leitenden Teils des Wellenleiters verschoben. Für die Messung des Photostromes müssen zwei Voraussetzungen erfüllt sein. Erstens müssen frei bewegliche Ladungsträger vorhanden sein. Zweitens muss es einen Potentialgradienten geben, der eine Kraft auf die Ladungsträger induziert und zur räumlichen Separation der Ladungsträger führt. Beide Voraussetzungen sind in den untersuchten Bauelementen erfüllt. Entlang der aktiven Zone variiert der Potentialgradient erheblich, was zum einen durch den p-n-Übergang verursacht wird und zum anderen durch die Variation der Bandlückenenergien längs der Wachstumsrichtung induziert wird. Für die Anregung bei 325 nm werden in allen oberflächennahen Schichten des Bauteils freie Ladungsträger erzeugt. Der gemessene Photostrom ist im Falle dieser Anregung ein Maß für den im Bauteil auftretenden Potentialgradienten am p-n-Übergang. In Abbildung 6.12(A) ist im oberen Teil der Abbildung eine Bandstrukturechnung des Bauteils mit dem InGaN-Wellenleiter gezeigt.⁴ In der Abbildung ist sowohl der Verlauf des Leitungsbandes (LB, blau) als auch der Verlauf des Valenzbandes (VB, rot) gezeigt. Im unteren Teil der Abbildung sind die skalierten Gradienten $-dE/dx$ der Bandstruktur für beide Bänder (LB, blau; VB, rot) und der bei einer Anregung von 325 nm gemessene Photostrom (schwarz) aufgetragen. Die Schrittweite bei der numerischen Gradientenbildung der Bandstruktur betrug 100 nm. Der Verlauf des PC-Profiles folgt qualitativ dem berechneten Gradienten. Das Profil des Photostromes entspricht genau genommen einer Faltung des Potentialgradienten mit dem Anregungsprofil der NSOM-Sonde. In Abb. 6.12(B) ist die Faltung des Gradienten des Valenzbandverlaufes mit dem Anregungsprofil der Sonde gezeigt (grün). Hierbei wurde ein gaussförmiges Anregungsprofil mit einer Breite von $0.15 \mu\text{m}$ (FWHM) angenommen. Die Faltung des Gradienten mit dem Anregungsprofil erklärt die Glättung der PC-Messdaten im Vergleich zu den numerischen Daten und die experimentell gefundene Verbreiterung.

Für die Messung des Photostromes bei der Anregung von 408 nm zeigt sich die Situation weniger klar. Hier werden nur Ladungsträger im Kern der aktiven Zone – den Quantengraben – erzeugt. Allerdings wird die Anregung auch über den Wellenleiter tief in die Struktur des Bauteils geführt, so dass die modalen Eigenschaften des Wellenleiters bei der Anregungswellenlänge einen Einfluss auf die Generierung des PC-Signals haben. Der Photostrom bei der niederenergetischen Anregung repräsentiert die Effektivität der Ladungstrennung am Ort der Quantengraben unter Berücksichtigung des Modenprofils im Wellenleiter. Die Form des Profils sollte unter diesem Aspekt streng dem Modenprofil des Wellenleiters folgen, welches ein hohes Maß an räumlicher Symmetrie zeigt. Der experimentelle Befund lässt, bedingt durch die Asymmetrie des 408 nm-PC, auf weitere freie Ladungen generierende Effekte innerhalb

⁴Bandstrukturechnungen: V. Hoffmann, AG M. Kneissl, Ferdinand-Braun-Institut Berlin

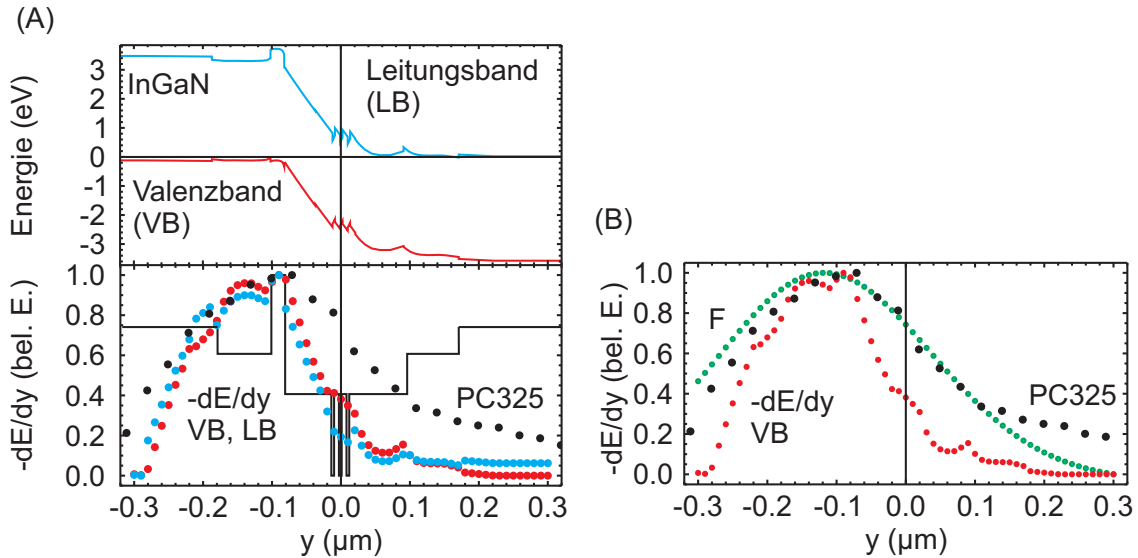


Abbildung 6.12: (A): Oberer Teil: Bandstrukturechnungen für die Laserdiode mit InGaN-Wellenleiter (V. Hoffmann, FBH Berlin). Blau: Leitungsband als Funktion des Ortes; Rot: Valenzband als Funktion des Ortes. Unterer Teil: Gradienten der Potentialverläufe von Leitungs- (blau) und Valenzband (rot). In Schwarz ist der gemessene Photostrom bei einer Anregung von 3.81 eV als Funktion des Ortes aufgetragen. Als Orientierungshilfe sind außerdem in diesem Panel die Bandlückenenergien der Diode als Funktion des Ortes gezeigt (skaliert, bel. Einheiten). (B): Gradient des Valenzbandes (rot), PC einer Anregung von 3.81 eV (schwarz) und Faltung des Gradienten mit einem gaussförmigen Anregungsprofil (F, grün). Die volle Halbwertsbreite des zur Faltung verwendeten Profils beträgt $0.15 \mu\text{m}$.

der Struktur des Bauteils schließen. Die Erklärung der eben geschilderten Beobachtung liegt vermutlich in der Defektstruktur der p-dotierten Zone des Bauteils begründet. Die Defektzustände liegen energetisch unterhalb der Leitungsbandkante des Wellenleitersmaterials (*“in gap”*). Damit nimmt die Zustandsdichte in diesem Energiebereich einen von Null verschiedenen Wert an und die Absorption der niederenergetischen Anregung im p-dotierten Bereich der Heterostruktur wird möglich. Der Defektanteil der Absorptionen der Bauteile wurde auf 2% – 3% geschätzt.⁵ Die an die Defekte gebundenen Ladungsträger können thermisch in das Leitungs- bzw. Valenzband injiziert werden und so einen Teil zum Photostrom beitragen. Die Vermutung der Defektabsorption in der p-Zone wird gestützt durch das Fehlen einer PL in den betreffenden Raumbereichen (vgl. Linienscans).

Ein Vergleich der bei 3.81 eV angeregten PL und des PC lässt Aussagen über die strukturelle Homogenität der Bauteile zu. In Abb. 6.13 sind für die Diode mit dem InGaN-Wellenleiter Karten der Intensitäten der integrierten PL (A) und des Photostromes (B) in Abhängigkeit vom Ort auf der Diodenfacette gezeigt. Abbildung (B) zeigt Messartefakte. Die horizontale gebrochene schwarze Linie in den Abbildungen zeigt den Verlauf der Quantengraben. In Abbildung 6.13(C) sind die Integrale von jeweils PL und PC in Abhängigkeit der horizontalen Ortskoordinate der Scans abgebildet. Der Integrationsbereich ist jeweils durch die grauen Balken in den Abbildungen (A) und (B) gekennzeichnet. Der Photostrom zeigt Variationen von 24%, wobei hier nicht der durch die Artefakte verursachte Fehler herausgerechnet wurde.

⁵pers. Kommunikation V. Hoffmann, AG M. Kneissl, Ferdinand-Braun-Institut Berlin

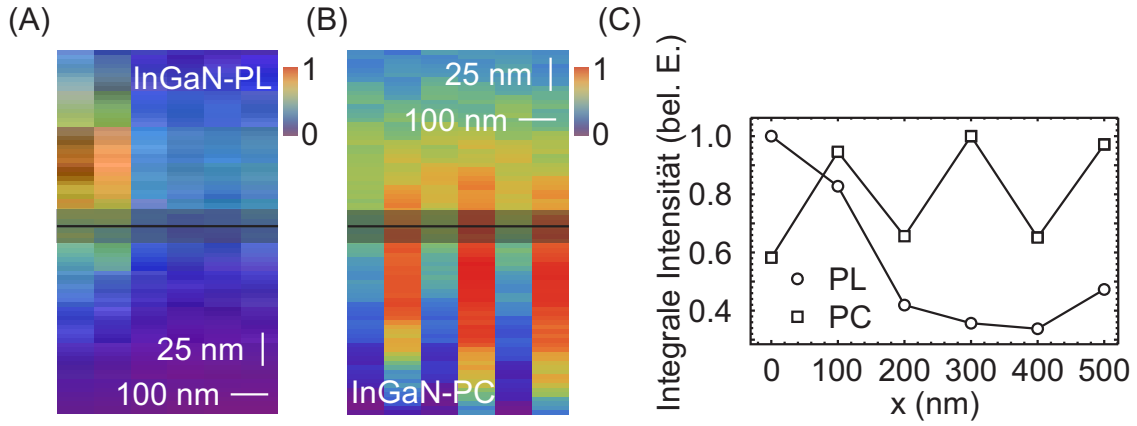


Abbildung 6.13: (A): Auf das Intervall $[0, 1]$ skalierte Intensitätskarte der Quantengraben-PL der Diode mit InGaN-Wellenleiter in Abhängigkeit des Ortes. (B): Auf das Intervall $[0, 1]$ skalierte Karte des Photostromes in Abhängigkeit des Ortes. Drei Scanlinien zeigen Artefakte (2, 4, 6). (C): Jeweils auf das Maximum normierter Verlauf von integriertem PC und Integraler PL. Die Integrationsbereiche sind in (A) und (B) über den grauen Balken gekennzeichnet. Die Position des Quantengrabens ist über die gebrochene Linie dargestellt.

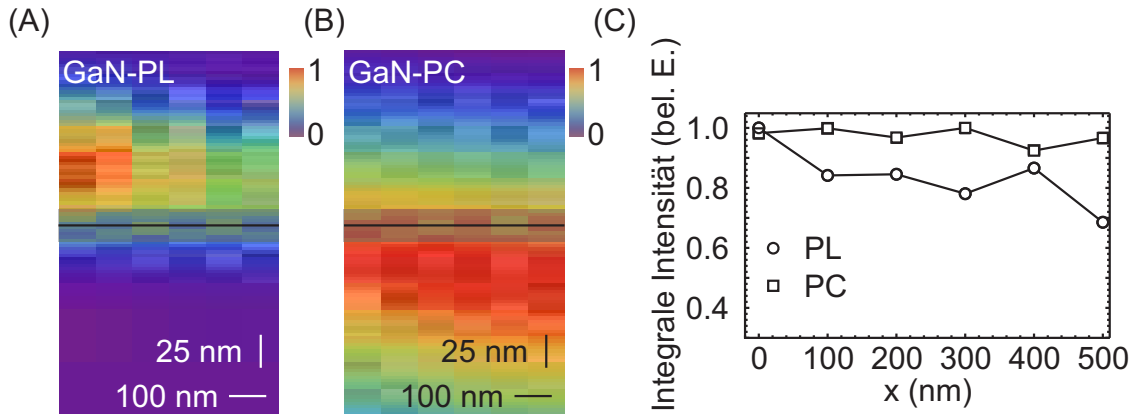


Abbildung 6.14: (A): Auf das Intervall $[0, 1]$ skalierte Intensitätskarte der Quantengraben-PL der Diode mit GaN-Wellenleiter in Abhängigkeit des Ortes. (B): Auf das Intervall $[0, 1]$ skalierte Karte des Photostromes in Abhängigkeit des Ortes. (C): Jeweils auf das Maximum normierter Verlauf von integriertem PC und Integraler PL. Die Integrationsbereiche sind in (A) und (B) über den grauen Balken gekennzeichnet. Die Position des Quantengrabens ist über die gebrochene Linie dargestellt.

Für die integrierte PL findet man Variationen von 49%. In Abb. 6.14 sind im Vergleich dazu die gleichen Abbildungen für die Diode mit GaN-Wellenleiter gezeigt. Die Variationen im PC betragen hier etwa 3%. Für die Abweichungen in der integrierten PL findet man Werte von 15%. Bei beiden Messungen zeigt der PC längs der Scans (x-Richtung) eine kleinere Variationstiefe als die PL. Die große und mit dem PC unkorrelierte Variation der PL (vgl. Abb. 6.13(C), 6.14(C)) lässt auf weitere mit der hier verwendeten Methode nicht direkt auflösbare nichtradiative Rekombinationsmechanismen schließen.

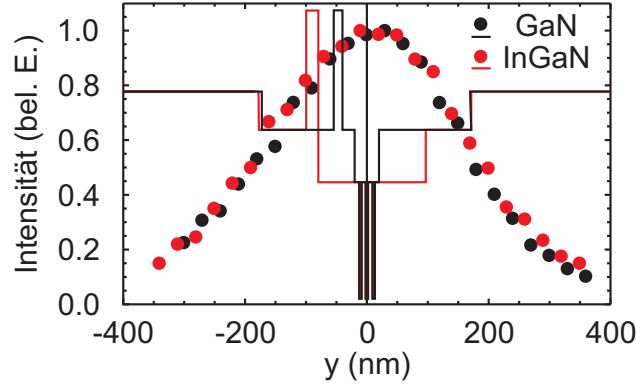


Abbildung 6.15: Vergleich der bei 408 nm angeregten PL-Profile (Wellenleitermoden) der beiden Bauelemente. Zur Orientierung sind die Bandlückenenergien der Bauelemente mit in die Abbildung eingefügt. (Rot: Bauelement mit InGaN-Wellenleiter; Schwarz: Bauelement mit GaN-Wellenleiter).

Eine effektive Löschung der PL kann z.B. über tiefe Defektzentren in den Laserbauteilen erfolgen. Die Ergebnisse der PL-Scans belegen einen Teilverlust der strukturellen Homogenität bei den mit Indium modifizierten Diodenstrukturen auf Längenskalen $\leq 1 \mu\text{m}$. Die Befunde der spektroskopischen Messungen sprechen gegen eine Indiumdiffusion zwischen den Zonen mit unterschiedlicher Materialzusammensetzung, was auf lokale mechanische Spannungsfelder und damit lokale Verschiebungen in der Bandstruktur der Bauelemente hindeutet. Die Wellenleitermoden sind im Rahmen der Meßgenauigkeit gleich (Abb. 6.15). Die Confinementfaktoren der Bauteile,

$$\eta \sim \frac{\sum_i \int_{QW_i} I_i(x) dx}{\int_{MOD} I(x) dx} \quad (6.2)$$

d.h. die Quotienten aus den Summen der integrierten PL-Intensitäten im Bereich der Quantengraben und der integrierten PL-Intensitäten der Moden gleichen sich damit ebenfalls ($\eta \approx 2.4\%$). Die Daten aus den Messungen der Topographie der Facetten der Bauteile sind nicht eindeutig. Die in den betreffenden Kapiteln beschriebenen Variationen der Oberflächentopographie der Facetten der Laserdioden können neben Fehlern beim Wachstum der Schichten ebenso gut durch den Spaltprozess der Wafer in die Bauelemente entstanden sein. Transmissionselektronenmikroskopische Messungen können helfen, die Ursachen der beobachteten Inhomogenitäten aufzudecken. Im Allgemeinen sinkt die Wärmeleitfähigkeit von ternären Halbleitersystemen im Vergleich zu binären Halbleiterverbindungen [197–199]. In dem Bauelement mit $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ Wellenleiter besteht durch die Inhomogenitäten und schlechtere Wärmeleitfähigkeit ein erhöhtes Risiko für das Auftreten eines “*catastrophical optical damage*” (COD) [41]. Die Legierung des Wellenleiters mit Indium ist ein Kompromiss zwischen der Verbesserung der Wellenleitereigenschaften und Nachteilen wie dem Verlust der Homogenität der epitaktischen Schichten und der Wärmeleitfähigkeit des Bauelementes. Messungen des Wirkungsgrades der Bauelemente im Vorwärtsbetrieb müssen zeigen, ob eine Beimengung von Indium in die Wellenleiter einen signifikanten Einfluß auf die im Betrieb erzielbaren Leistungen der Laserdioden ausübt.

7 Zusammenfassung

Es wurden drei verschiedene Probensysteme untersucht. Zwei der Systeme können potenziell als Bausteine für Hybridkonstruktionen aus organischen und anorganischen Stoffen verwendet werden. Das erste dieser Systeme ist ein Dünnsfilmsystem aus dem anorganischen Halbleitermaterial Zinkoxid. Bei dem zweiten prototypischen System handelt es sich um ein photoschaltbares Molekül aus der Gruppe der Diarylethene. Bei der dritten untersuchten Systemklasse handelt es sich um zwei prototypische Galliumnitrid-Laserdioden mit integrierten Wellenleitern mit verschiedenen Materialkompositionen. Im Folgenden werden die wesentlichen Schlussfolgerungen und Ergebnisse der im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Experimenten noch einmal zusammengefasst.

Diarylethen (DTE)

- An dem untersuchten Diarylethen wurde erstmals eine Fluoreszenz der geschlossenen Form (c-DTE) beobachtet. Die Fluoreszenzquantenausbeute der bei 720 nm zentrierten c-DTE Fluoreszenz beträgt 10^{-5} . Zeitaufgelöste Fluoreszenzmessungen zeigen eine Zeitkonstante von ~ 2 ps. Transiente Absorptionsexperimente zeigen eine Wiederbevölkerung des S_0 mit einer Zeitkonstante in der gleichen Größenordnung (1.3 ps). Die Befunde erhärten das Bild der Beteiligung einer konischen Durchdringung am Anregungsabbau. Die geringe Effizienz der elektrozyklischen Ringöffnungsreaktion ($\eta_{c \rightarrow o} \approx 2.8 \cdot 10^{-3}$) wird durch die Planarisierung der Methoxyphenylgruppe und eine damit verbundene Stabilisierung des elektronischen Systems des c-DTE induziert.
- Die Reaktionseffizienz der Ringschlussreaktion beträgt $\eta_{o \rightarrow c} \approx 0.36$. Transiente 2-Farben-Anrege-Abtast-Experimente belegen eine o-c-Konversionsrate von $6.25 \cdot 10^9 \text{ s}^{-1}$. Bei der Langzeitbestrahlung des o-DTE mit UV-Licht wurde die Bildung eines nichtreaktiven Nebenproduktes der Photokonversion beobachtet (i-DTE). Die Reaktionseffizienz dieser Reaktion beträgt $\eta_{c \rightarrow i} \approx 1.4 \cdot 10^{-5}$.
- Der molare Extinktionskoeffizient der freien OH-Streckschwingung der Carboxylgruppe des in CCl_4 gelösten DTE wurde bestimmt. Er beträgt $\sim 205 \frac{1}{\text{Mcm}}$.
- Die Dimerisation von DTE-Molekülen über Wasserstoffverbrückungen der Carboxylgruppen wurde über die Resonanz der freien OH-Streckschwingung sowie mit Monomer/Dimer C=O-Resonanzen nachgewiesen. Die Verbrückung zeigt keinen Einfluss auf das Schaltverhalten der Photoschalter, womit ein erster Indikator für die Erhaltung der Funktionalität der Moleküle bei hohen Packungsdichten gegeben ist.

Zinkoxid-Dünnsfilmsystem

- Es wurde erstmals ein der Kristalloberfläche zugeordneter exzitonischer Zustand (SX) an der polaren ZnO [000 $\bar{1}$] Oberfläche einer epitaktisch ZnO-pseudomorph gewachsenen Heterostruktur mit Volumenkristall-Eigenschaften beobachtet. Mit stationären Tieftemperatur-PL-Messungen wurde gezeigt, dass zwischen den Carboxyl-Ankern der

molekularen Bedeckungen und der Oberfläche des ZnO-Dünnschichtes eine Photoreaktion stattfindet. Zeitaufgelöste PL-Messungen zeigen, daß keine dunklen Fallenzustände an der Photoreaktion beteiligt sind, sondern die Anzahl der SX-Zentren an der Oberfläche des Kristalls erhöht wird. Dadurch steigt durch die molekulare Bedeckung des Dünnschichtsystems die Intensität der SX-PL an.

- NSOM-PL-Messungen entlang der Wachstumsrichtung der ZnO-Struktur konnten das auf den Photoaktivierungsmessungen des SX basierende Ergebnis der Lokalisierung des SX an der Kristalloberfläche unabhängig bestätigen.
- Temperaturabhängige Messungen deuten auf eine Temperaturinvarianz der Exzitonenbindungsenergie des SX und DX in dem Dünnschichtsystem hin. Eine thermisch induzierte Dissoziation der SX und DX konnte ausgeschlossen werden, was auf eine hohe Bindungsenergie der SX und DX Exzitonen schließen lässt. Temperaturabhängige PL-Daten zeigen für steigende Temperaturen eine thermische Umverteilung der SX- und DX-Populationen zugunsten der Population der FX.
- Die SX-PL zeigt eine spektrale Breite von 4 meV. Zur Aufklärung der Ursache der Breite der SX-PL wurde ein Tieftemperatur-NSOM entwickelt. NSOM-PL-Messungen entlang der mit Stearinsäure modifizierten Probenoberfläche zeigen kein Aufbrechen der breiten SX-PL-Bande in spektral scharfe Linien, d.h. es gibt keine laterale SX-Lokalisierung an der Kristalloberfläche.
- Transiente Fern- und Nahfeldmessungen belegen einen lateralen diffusiven Transport der SX-Population an der Kristalloberfläche. Die Diffusionskonstante des SX für Temperaturen $< 10\text{ K}$ beträgt $D_{SX}^{<10K} = 0.3\text{ cm}^2/\text{s}$. Der polare Charakter des ZnO-Kristalls und die Fehlanpassung zwischen der Gitterkonstante (O-O-Abstand, 3.2 Å) und der molekularen Bedeckung (Molekülabstand $\approx 4\text{ Å}$) induzieren Fluktuationen in der energetischen Landschaft der Kristalloberfläche auf sub-Nanometer-Längenskalen. Bei einem bohrschen Exziton-Radius in ZnO von 2 nm, mittelt ein Exziton über ca. 70 Fluktuationen im Oberflächenpotential. Die inhomogene Verbreiterung der SX-PL entsteht damit durch spektrale Diffusion.

GaN-Laserdioden

- Die Kombination von räumlich hochaufgelösten Photostrom- und Photolumineszenzmessungen (NSOM) stellt eine experimentelle Technik bereit, mit der sich Laserdioden hinsichtlich ihrer strukturellen, elektronischen und optischen Eigenschaften untersuchen lassen. Durch NSOM-Messungen wurden makroskopische Defekte (z.B. Risse) in den epitaktischen Heterostrukturen der beiden untersuchten Laserdioden ausgeschlossen.
- Eine durch eine Indiumbeimengung herbeigeführte Anpassung des Wellenleiters an die Emissionswellenlänge der Laserdiode führt zu Heterogenitäten in der Laserdiode. Dabei sind sowohl die aktive Region als auch der eigentliche Wellenleiter betroffen. Die Heterogenitäten treten auf Längenskalen von 500 nm auf. Die Untersuchung einer Laserdiode ohne Indium-Modifikation zeigt eine wesentlich höhere räumliche Homogenität der aktiven Region und des Wellenleiters.
- Die Analyse der PL des Bauelements mit InGaN-Wellenleiter zeigt keine Korrelation zwischen den örtlichen Variationen der Emissionswellenlängen von aktiver Region und

dem Wellenleiter des Bauelements. Dieser Indikator lässt einen Transport bzw. eine Diffusion von Indium zwischen den Bauelementbereichen mit unterschiedlichem Indiumgehalt ausschließen. Die Fluktuationen der Emissionswellenlängen von Wellenleiter und aktiver Region sind demzufolge auf Spannungen im Kristallgitter der jeweiligen Materialien zurückzuführen.

- Mit PL-Messungen bei einer Anregungswellenlänge nahe der Laserbetriebswellenlänge wurden die Wellenleitemoden der Bauteile ausgemessen. Es konnten im Rahmen der experimentellen Genauigkeit keine Unterschiede in der Modenstruktur zwischen den Bauelementen mit an die Emissionswellenlänge angepasstem Wellenleiter und denen ohne Anpassung des Wellenleiters gefunden werden. Es bleibt zu prüfen, ob die zur Anpassung der Struktur verwendete Indiumbeimengung im Wellenleiter tatsächlich eine Steigerung der Effizienz der Bauelemente zur Folge hat.
- Durch räumlich hochaufgelöste Messungen des Photostromes konnte der Einfluss des Dotierungsprofils und der Heteroschichtfolge auf den Potentialverlauf in den Laserdioden analysiert werden. Ein Vergleich der Messergebnisse mit Simulationen zeigt eine gute Übereinstimmung und validiert die experimentelle Methode.

8 Ausblick

DTE und ZnO Der Carboxylanker des Diarylethens macht dieses zu einem geeigneten Kandidaten für eine Funktionalisierung von anorganischen Halbleiteroberflächen wie ZnO. In den Experimenten zur Photoaktivierung des Oberflächenexzitons wurde gezeigt, daß eine Photoreaktion zwischen der molekularen Bedeckung und der ZnO-Oberfläche abläuft. Die molekularen Spezies der auf die ZnO-Dünnschichten aufgetragenen LB-Filme sind ebenso wie das DTE mit Carboxylankern versehen. Weitere Untersuchungen müssen zeigen, mit welcher Technik die DTE-Funktionalisierung einer ZnO-Oberfläche realisiert werden kann. Durch das Fehlen eines Alkylrestes am DTE ist nicht klar, ob die LB-Technik verwendet werden kann, um das DTE auf einer Halbleiteroberfläche abzuschneiden. Eine weitere Methode zur Oberflächenmodifikation ist das Spin-Coating, wobei hier gezeigt werden muss, wie groß die Packungsdichten auf der Kristalloberfläche werden können und welche Orientierung die DTE-Moleküle auf der Oberfläche haben. Untersuchungen der Temperaturstabilität des DTE müssen zeigen, ob mit OMBD eine weitere Alternative zur Beschichtung von Halbleiteroberflächen mit DTE besteht. Auch hier wären Untersuchungen zur Packungsdichte und Orientierung des DTE auf der Kristalloberfläche nötig. Durch den geringen bzw. fehlenden Überlapp der Absorptions- und Emissionsspektren von ZnO-Volumenmaterial und dem DTE kann kein strahlungsloser Energietransfer zum Schalten der Photoschalter verwendet werden. Legierungen des ZnO mit Magnesium verschieben die Bandkante zu höheren Energien und bieten damit geeignetere Substrate für eine Kopplung des Halbleiters und des DTE. Weiterhin können ZnO-Nanopartikel bei geeigneten Emissionswellenlängen verwendet werden, um das Bindungs- und Schaltverhalten der Molekül-Nanopartikel-Hybride in Lösung zu untersuchen. Zeitaufgelöste PL-Experimente der Nanopartikelfluoreszenz können benutzt werden, um einen Energieübertrag von den Nanopartikeln auf die Moleküle zu untersuchen. Im Fall von Volumenkristallen muss geklärt werden ob- und wenn wie effizient ein Energietransfer zwischen einem ZnO/ZnMgO-Substrat und einer molekularen Funktionalisierung erfolgen kann. Dafür bietet sich das SX als Sonde an. In einer ersten Studie können räumlich gemittelte zeitaufgelöste PL-Fernfeldmessungen zeigen, ob es zur Verkürzung der SX-Lebensdauer durch einen Energieübertrag kommt.

Weiterhin ist eine weitere Untersuchung der Eigenschaften des SX notwendig. Die Rauigkeit des durch die molekulare Schicht erzeugten Oberflächenpotentials kann gezielt durch die Verwendung von molekularen Systemen mit einem großen statischen Dipolmoment beeinflusst werden. Hier bieten sich Phospholipide an. Ein geeignetes System mit einem statischen Dipolmoment von $\approx 16 \text{ D}^1$ ist L- α -Lysophosphatidylcholin. Die Variation in der Oberflächenenergie kann im Vergleich zur Stearinsäure ($\sim 5 \text{ meV}$) mit diesem Phospholipid auf Werte von ca. 80 meV vergrößert werden. Die Beschichtung des ZnO-Films mit Phospholipiden kann mit der LB-Technik erfolgen. Durch Mischungen der Phospholipide mit Stearinsäure kann die Dichte der Phospholipide und damit die Dipoldichte auf der Kristalloberfläche variiert werden. Der Einfluß dieser Variation auf das SX, wie z.B. die Bildung von SX-Lokalisierungszentren im Oberflächenpotential und die damit verbundene Beeinflussung der Transporteigenschaften, muss mit Tieftemperatur-NSOM-Experimenten untersucht werden.

¹B. Fingerhut, Hartree-Fock, Basis: df-cc-pvdz

Laserdioden Im Fall der Laserdioden müssen weitere Experimente zeigen, ob der Kompromiss zwischen einer Effizienzerhöhung durch ein optimiertes Index-guiding und dem Verlust der räumlichen Homogenität der Bauelemente durch die Indium-Legierung des GaN-Wellenleiters tragfähig ist. Dazu müssen Leistungsmessungen der verschiedenen Bauelemente im Vorwärtsbetrieb durchgeführt werden. Experimente zum “catastrophic optical damage” können helfen, die leistungsabhängige Zerstörschwelle der Bauelemente zu finden und die Mechanismen der leistungsinduzierten Zerstörung genauer zu analysieren. Ein Vergleich von Bauelementen mit modifizierten Wellenleitern mit solchen ohne Indiumbeimengung kann den Einfluß des Indiums auf den Betrieb der Dioden aufdecken.

Abbildungsverzeichnis

2.1	Absorptionskoeffizient und Brechungsindex	14
2.2	Kronig-Penney-Modell, Exzitonendispersion	16
2.3	Konische Durchdringung	19
2.4	Elektrozyklische Reaktion	20
2.5	Orbitalkorrelationsdiagramme und Symmetrieoperationen	21
3.1	Vergleich von der Messprinzipien von Transmission und Aktinometrie (schematisch)	24
3.2	Schema des konfokalen Tieftemperatur-PL Messplatzes	27
3.3	Schemata von entarteter und nicht-entarteter Anrege-Abfrage-Spektroskopie	29
3.4	Schemata transienter PL-Messprinzipien, (Streak-Kamera, TCSPC)	32
3.5	Vergleich zweier Herstellungsverfahren von NSOM-Sonden	33
3.6	Verschiedene NSOM-PL-Betriebsmodi	34
3.7	NSOM-Charakterisierung: Topographie und Abstandsregelung	35
3.8	NSOM-Charakterisierung: Anregungs- und Sammelprofil der Nahfeldsonde für verschiedene Sonden-Proben-Abstände	37
3.9	Standard-Konfiguration des Tieftemperatur-NSOM/ Photostrom-Konfiguration des NSOM	39
4.1	Symmetrische und asymmetrische Diarylethene	42
4.2	Paralleles und antiparalleles DTE-Konformer	42
4.3	Perizyklische Reaktion des Hexatriens	42
4.4	Kon- und disrotatorische perizyklische Reaktion des Hexatriens	43
4.5	DTE-Extinktionskoeffizienten und molekulare Schemata des offenen und geschlossenen DTE	44
4.6	Absorptionsspektren des DTE für verschiedene Mischungsverhältnisse von o- und c-DTE	47
4.7	Absorptionsspektren von o-DTE und c-DTE für niedrige (26 μ M) und hohe Konzentrationen (40 mM)	48
4.8	Photokonversion des DTE	51
4.9	PLE und PL von o-DTE	52
4.10	Bestimmung der Quanteneffizienzen von o- und c-DTE	53
4.11	Schwingungsspektren von DTE-Lösungen verschiedener Konzentrationen . .	54
4.12	Transiente c-DTE Fluoreszenz	55
4.13	Transienten der i-DTE und o-DTE Fluoreszenz	56
4.14	Transiente Absorption von c- und o-DTE	58
4.15	c-DTE Zustandsmodell	60
4.16	Vergleich der IR-Spektren von DTE- und Essigsäure-Dimeren	62
4.17	Integrierte OH- und C=O-Absorption in Abhängigkeit von der DTE-Konzentration	63

4.18 Kinetik der o-c-Photokonversion des DTE für hohe (36 mM) und niedrige (28 μ M) Konzentration	65
5.1 Kristallstruktur und Bandstruktur von ZnO	67
5.2 PL eines ZnO Volumenkristalls für verschiedene Temperaturen [137]	69
5.3 ZnO Dünnschichtsystem	71
5.4 Langmuir-Blodgett-Technik	73
5.5 Langmuir-Blodgett-Isotherme	73
5.6 Langmuir-Blodgett-modifiziertes Dünnschichtsystem	74
5.7 Absorptions- und PL-Spektren von Coumarin-120 und HJA-149	75
5.8 Tieftemperatur-PL der ZnO-Dünnschichtsysteme und eines ZnO-Volumenkristalles bei $T \sim 10$ K	76
5.9 Tieftemperatur Kofokal-Rasterungen ZnO1279-HJA, Spektren für verschiedene Anregungsdichten	77
5.10 Photoaktivierung der ZnO-Dünnschicht-PL	78
5.11 PL-Differenzspektrum der aktivierten und unaktivierten ZnO-Dünnschichtprobe	79
5.12 NSOM-Linienscan auf der Oberfläche der ZnO1279-SA Probe	80
5.13 NSOM-Linienscan entlang der Wachstumsrichtung der ZnO1279-SA Probe	81
5.14 Temperaturabhängigkeit der ZnO-1279-HJA-PL	82
5.15 Konfokale Tieftemperatur-PL-Transienten (TCSPC) für SX und DX der ZnO1279, ZnO1279-HJA und ZnO1279-SA Proben	84
5.16 Transiente NSOM-Tieftemperatur-PL (DX, SX; $T \leq 10$ K) für die NSOM-Fern- und Nahfeldkonfiguration	86
5.17 Transiente SX- und DX-PL bei $T \leq 10$ K und der NSOM-Fernfeldkonfiguration; Vergleich der Nah- und Fernfeld-PL-Transienten (FX, SX, DX) für $T \approx 50$ K	86
5.18 Vergleich von Photonen- und Exzitonendispersion; Leistungsabhängigkeit der DX-Zeitkonstanten	90
5.19 Schema einer ZnO-Zelle zur Abschätzung des statischen Dipolmomentes	93
5.20 Schema SX im Oberflächenpotential	93
6.1 Kristallstruktur und Bandstruktur von GaN	96
6.2 Laserdioden Schemata	97
6.3 Schemata der untersuchten Laserdioden (Folge der epitaktischen Schichten)	99
6.4 Vollständig kontaktierte Laserdioden (schematisch, lichtmikroskopisches Bild)	100
6.5 Linienscan der Laserstruktur mit InGa _N -Wellenleiter entlang der Wachstumsrichtung	101
6.6 PL-Karten der verschiedenen Bestandteile der Laserstruktur mit InGa _N -Wellenleiter	103
6.7 Linienscan einer Laserdiode mit GaN-Wellenleiter entlang der Wachstumsrichtung	105
6.8 PL-Karten der verschiedenen Bestandteile der Laserstruktur mit GaN-Wellenleiter	106
6.9 PL- und PC-Profile der Laserstruktur mit InGa _N -Wellenleiter	109
6.10 PL- und PC-Profile der Laserstruktur mit GaN-Wellenleiter	110
6.11 Korrelationsdiagramm der Emissionsenergien der Quantengraben (MQW) und des Wellenleiters der Laserdiode mit InGa _N Wellenleiter	111
6.12 Bandstrukturrechnungen für die Laserdiode mit InGa _N -Wellenleiter und Vergleich mit Messdaten	113

6.13 PL- und PC-Scans für die Laserdiode mit InGaN-Wellenleiter	114
6.14 PL- und PC-Scans für die Laserdiode mit GaN-Wellenleiter	114
6.15 Vergleich der bei 408 nm angeregten PL-Profilе (Wellenleitermoden) der bei- den Bauelemente	115

Tabellenverzeichnis

2.1	Beispiele für elektrozyklische Reaktionen von Systemen mit verschiedener π -Elektronenanzahl	21
4.1	Zuordnung der Resonanzen des c-DTE und des o-DTE nach [96]	59
5.1	Auflistung der untersuchten ZnO-Systeme und deren Eigenschaften	75
5.2	Zeitkonstanten der DX- und SX-PL der Proben ZnO1279 und ZnO1279-HJA	83
6.1	Epitaktische Struktur der untersuchten Laserdioden	98

Literatur

- [1] B. Kobin u. a. „Vacuum-processable ladder-type oligophenylenes for organic-inorganic hybrid structures: synthesis, optical and electrochemical properties upon increasing planarization as well as thin film growth“. In: *Journal of Materials Chemistry* 22 (2012), S. 4383.
- [2] F. Rodler u. a. „Amphiphilic Perylene-Calix[4]arene Hybrids: Synthesis and Tunable Self-Assembly“. In: *Journal of the American Chemical Society* (2015), S. 3308–3317.
- [3] Y. Garmshausen u. a. „Making nonsymmetrical bricks: Synthesis of insoluble dipolar sexiphenyls“. In: *Organic Letters* 16 (2014), S. 2838–2841.
- [4] A. S. Hart u. a. „Porphyrin-sensitized solar cells: Effect of carboxyl anchor group orientation on the cell performance“. In: *ACS Applied Materials and Interfaces* 5 (2013), S. 5314–5323.
- [5] D. Brete u. a. „Mixed self-assembled monolayers of azobenzene photoswitches with trifluoromethyl and cyano end groups“. In: *Journal of Physics: Condensed Matter* 24 (2012), S. 394015.
- [6] S. Yoshida. „Properties of $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ films prepared by reactive molecular beam epitaxy“. In: *Journal of Applied Physics* 53.1982 (1982), S. 6844.
- [7] Y. Nabetani u. a. „Epitaxial growth and large band-gap bowing of ZnSeO alloy“. In: *Applied Physics Letters* 83.2003 (2003), S. 1148–1150.
- [8] Y. Gu u. a. „Structural and optical characterizations of InPBi thin films grown by molecular beam epitaxy.“ In: *Nanoscale research letters* 9 (2014), S. 24.
- [9] W. Chen u. a. „Growth of non-polar $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ thin films with different Mg contents on r-plane sapphire substrates by plasma-assisted molecular beam epitaxy“. In: *Applied Physics A* 116 (2014), S. 1979–1983.
- [10] M. Irie. „Diarylethenes for Memories and Switches“. In: *Chemical Reviews* 100.5 (Mai 2000), S. 1685–1716.
- [11] K. Uchida u. a. „Reversible on/off conductance switching of single diarylethene immobilized on a silicon surface“. In: *Journal of the American Chemical Society* 133.24 (2011), S. 9239–9241.
- [12] B. O'Regan und M. Grätzel. „A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO_2 films“. In: *Nature* 353.6346 (Okt. 1991), S. 737–740.
- [13] A. B. F. Martinson u. a. „ ZnO nanotube based dye-sensitized solar cells.“ In: *Nano letters* 7.8 (Aug. 2007), S. 2183–7.
- [14] F. Hide u. a. „White light from InGaN /conjugated polymer hybrid light-emitting diodes“. In: *Applied Physics Letters* 70.20 (1997), S. 2664.
- [15] C.-Y. Chang u. a. „Electroluminescence from ZnO nanowire/polymer composite p-n junction“. In: *Applied Physics Letters* 88.17 (2006), S. 173503.

- [16] V. M. Agranovich u. a. „Excitons and optical nonlinearities in hybrid organic-inorganic nanostructures“. In: *Journal of Physics: Condensed Matter* 10.42 (Okt. 1998), S. 9369–9400.
- [17] S. Blumstengel u. a. „Converting Wannier into Frenkel Excitons in an Inorganic/Organic Hybrid Semiconductor Nanostructure“. In: *Physical Review Letters* 97.23 (Dez. 2006), S. 237401.
- [18] A. Teke u. a. „Excitonic fine structure and recombination dynamics in single-crystalline ZnO“. In: *Physical Review B* 70.19 (Nov. 2004), S. 195207.
- [19] Y. Chen u. a. „Plasma assisted molecular beam epitaxy of ZnO on c -plane sapphire: Growth and characterization“. In: *Journal of Applied Physics* 84.7 (1998), S. 3912.
- [20] L. Wischmeier u. a. „Dynamics of surface-excitonic emission in ZnO nanowires“. In: *Physical Review B* 74.19 (Nov. 2006), S. 195333.
- [21] Y. Yang u. a. „Quenching of surface-exciton emission from ZnO nanocombs by plasma immersion ion implantation“. In: *Applied Physics Letters* 91.7 (2007), S. 071921.
- [22] J. Grabowska u. a. „Surface excitonic emission and quenching effects in ZnO nanowire/nanowall systems: Limiting effects on device potential“. In: *Physical Review B* 71.11 (März 2005), S. 115439.
- [23] D. M. Bagnall u. a. „High temperature excitonic stimulated emission from ZnO epitaxial layers“. In: *Applied Physics Letters* 73.8 (1998), S. 1038.
- [24] D. Thomas. „The exciton spectrum of zinc oxide“. In: *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 15.1-2 (Aug. 1960), S. 86–96.
- [25] R. Hengehold, R. Almassy und F. Pedrotti. „Electron Energy-Loss and Ultraviolet-Reflectivity Spectra of Crystalline ZnO“. In: *Physical Review B* 1.12 (Juni 1970), S. 4784–4791.
- [26] V. Srikant und D. R. Clarke. „On the optical band gap of zinc oxide“. In: *Journal of Applied Physics* 83.10 (1998), S. 5447.
- [27] P. Hamm. *Principles of Nonlinear Optical Spectroscopy: A Practical Approach. or: Mukamel for Dummies*. Skript. 2005.
- [28] P. Hamm und M. Zanni. *Concepts and Methods of 2D and Infrared Spectroscopy*. Cambridge University Press, 2011.
- [29] F. Henneberger. *Nichtlineare Optik*. Vorlesungsskript. 2005.
- [30] L. M. Eng und K. Leo. *Angewandte Physik*. Hrsg. von J. Kelling, F. Lemke und S. Majewski. Vorlesungsskript. 2010.
- [31] F. Eickemeyer. „Ultrafast dynamics of coherent intersubband polarizations in quantum wells and quantum cascade laser structures“. Dissertation. Humboldt-Universität zu Berlin, 2002.
- [32] M. Fox. *Optische Eigenschaften von Festkörpern*. Oldenbourg Wissenschaftsverlag GmbH, 2012.
- [33] P. E. Powers. *Fundamentals of Nonlinear Optics*. CRC Press Taylor und Francis Group, 2011.
- [34] G. Stock und W. Domcke. „Detection of ultrafast molecular-excited-state dynamics with time- and frequency-resolved pump-probe spectroscopy“. In: *Physical Review A* 45.5 (1992), S. 3032–3040.

- [35] M. Chachisvilis, H. Fidler und V. Sundström. „Electronic coherence in pseudo two-colour pump-probe spectroscopy“. In: *Chemical Physics Letters* 234.1-3 (1995), S. 141–150.
- [36] F. Bloch. „Über die Quantenmechanik der Elektronen in Kristallgittern“. In: *Zeitschrift für Physik* 52.August (1929), S. 555–600.
- [37] M. C. Peter Y. Yu. *Fundamentals of Semiconductors: Physics and Materials Properties*. Springer, 1996.
- [38] R. de L. Kronig und W. G. Penney. „Quantum Mechanics of Electrons in Crystal Lattices“. In: *Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences* 130 (1931), S. 499–513.
- [39] M. a. Haase u. a. „Blue-green laser diodes“. In: *Applied Physics Letters* 59.1991 (1991), S. 1272–1274.
- [40] V. Hoffmann u. a. „Influence of barrier growth schemes on the structural properties and thresholds of InGaN quantum well laser diodes“. In: *Journal of Crystal Growth* 391 (Apr. 2014), S. 46–51.
- [41] M. Hempel. „Defect Mechanisms in Diode Lasers at High Optical Output Power: The Catastrophic Optical Damage“. Diss. Humboldt-Universität zu Berlin, 2013.
- [42] E. Hendry, M. Koeberg und M. Bonn. „Exciton and electron-hole plasma formation dynamics in ZnO“. In: *Physical Review B* 76.4 (Juli 2007), S. 045214.
- [43] K. Siantidis, V. Axt und T. Kuhn. „Dynamics of exciton formation for near band-gap excitations“. In: *Physical Review B* 65.3 (2001).
- [44] R. S. Knox. *Theory of Excitons*. Solid State Physics. Academic Press, 1963.
- [45] M Born und R Oppenheimer. „Zur Quantentheorie der Molekeln“. In: *Annalen der Physik* 20 (1927), S. 457–484. arXiv: 1206.4239.
- [46] W. Heitler und F. London. „Wechselwirkung neutraler Atome und homöpolare Bindung nach der Quantenmechanik“. In: *Zeitschrift für Physik* 44.6-7 (1927), S. 455–472.
- [47] W. Domcke, D. R. Yarkony und H. Köppel. *Conical Intersections. Electronic Structure, Dynamics and Spectroscopy*. Advanced Series in Physical Chemistry Vol. 15. World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., 2004.
- [48] J. M. Martin Klessinger. *Lichtabsorption und Photochemie organischer Moleküle*. Physikalische organische Chemie. VCH, 1989.
- [49] U. Sukowski. „Spektral- und zeitaufgelöste Schwingungsspektroskopie an polyatomaren Molekülen mit ultrakurzen Lichtimpulsen“. Dissertation. Technische Universität München, 1989.
- [50] G. A. Worth und L. S. Cederbaum. „Beyond Born-Oppenheimer: Molecular Dynamics Through a Conical Intersection“. In: *Annu. Rev. Phys. Chem.* 55 (2004), S. 127–158.
- [51] M. Klessinger. „Konische Durchdringungen und der Mechanismus von Singulett-Photoreaktionen“. In: *Angewandte Chemie* 5 (1995), S. 597–599.
- [52] J. von Neumann und E. Wigner. „Über das Verhalten von Eigenwerten bei adiabatischen Prozessen“. German. In: *The Collected Works of Eugene Paul Wigner*. Hrsg. von A. Wightman. Bd. A / 1. The Collected Works of Eugene Paul Wigner. Springer Berlin Heidelberg, 1993, S. 294–297.

- [53] E Teller. „The Crossing of Potential Surfaces.“ In: *J. Phys. Chem.* 41 (1937), S. 109–116.
- [54] G. Herzberg und H. C. Longuet-Higgins. „Intersection of potential energy surfaces in polyatomic molecules“. In: *Discussions of the Faraday Society*. Bd. 35. 1963, S. 77.
- [55] R. B. Woodward und R. Hoffmann. „The Conservation of Orbital Symmetry“. In: *Angewandte Chemie International Edition in English* 8.11 (Nov. 1969), S. 781–853.
- [56] R. Hoffmann und R. B. Woodward. „Das Konzept von der Erhaltung der Orbital-symmetrie“. In: *Chemie in unserer Zeit* 6 (1972), S. 167–174.
- [57] R. J. Silbey und R. A. Alberty. *Physical Chemistry*. 2001.
- [58] R Lakowicz. *Principles of fluorescence spectroscopy*. Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York, 1999.
- [59] R. Trebino u. a. „Measuring ultrashort laser pulses in the time-frequency domain using frequency-resolved optical gating“. In: *Review of Scientific Instruments* 68.9 (1997), S. 3277.
- [60] H. Lessing und A. Von Jena. „Separation of rotational diffusion and level kinetics in transient absorption spectroscopy“. In: *Chemical Physics Letters* 42.2 (1976), S. 213–217.
- [61] S. Schott u. a. „Generalized magic angle for time-resolved spectroscopy with laser pulses of arbitrary ellipticity“. In: *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics* 47 (2014), S. 124014.
- [62] W. Sleat u. a. „Stroboscopic operation of a synchroscan streak camera“. In: *Optics Communications* 45.6 (1983), S. 411–415.
- [63] *Universal Streak Camera C5680 Series*. Hamamatsu.
- [64] W. Becker. *The bh TCSPC Handbook*. Third Edition. Becker & Hickl GmbH, 2008.
- [65] M. Maus u. a. „An experimental comparison of the maximum likelihood estimation and nonlinear least-squares fluorescence lifetime analysis of single molecules.“ In: *Analytical chemistry* 73.9 (Mai 2001), S. 2078–86.
- [66] E. Synge. „A suggested Mehtod for extending Microscopic Resolution into the Ultra-Microscopic Region“. In: *Phil. Mag.* 6 (1928), S. 356–362.
- [67] P. Hoffmann, B. Dutoit und R. P. Salathé. „Comparison of mechanically drawn and protection layer chemically etched optical fiber tips“. In: *Ultramicroscopy*. Bd. 61. 1995. 1995, S. 165–170.
- [68] R. Stöckle u. a. „High-quality near-field optical probes by tube etching“. In: *Applied Physics Letters* 75.1999 (1999), S. 160.
- [69] J.-J. Greffet und R. Carminati. „Image formation in near-field optics“. In: *Progress in Surface Science* 56.3 (1997), S. 133–237.
- [70] C. M. Sparrow. „On Spectroscopic Resolving Power“. In: *The Astrophysical Journal* 44 (1916), S. 76.
- [71] J. Cline, H. Barshatzky und M. Isaacson. „Scanned-tip reflection-mode near-field scanning optical microscopy“. In: *Ultramicroscopy* 38.3-4 (Dez. 1991), S. 299–304.
- [72] *Near UV-VIS Silica Core Fiber*. NUV-320-K1. Coherent. 2010.
- [73] F. Mitschke. *Fiber Optics: Physics and Technology*. Springer-Verlag, 2010.

- [74] D. Bownds. „Site of Attachment of Retinal in Rhodopsin“. In: *Nature* 216.5121 (Dez. 1967), S. 1178–1181.
- [75] A. Koenig. *Gesammelte Abhandlungen zur Physiologischen Optik*. Verlag von Johann Ambrosius Barth, 1903.
- [76] G. Wald und P. K. Brown. „Human Rhodopsin“. In: *Science* 127.3292 (Jan. 1958), S. 222–249.
- [77] M. Irie, S. Kobatake und M. Horichi. „Reversible surface morphology changes of a photochromic diarylethene single crystal by photoirradiation.“ In: *Science (New York, N.Y.)* 291.5509 (März 2001), S. 1769–72.
- [78] M. Morimoto und M. Irie. „A diarylethene cocrystal that converts light into mechanical work.“ In: *Journal of the American Chemical Society* 132.40 (Okt. 2010), S. 14172–8.
- [79] W. R. Browne und B. L. Feringa. „Making molecular machines work.“ In: *Nature nanotechnology* 1.1 (Okt. 2006), S. 25–35.
- [80] D. A. Parthenopoulos und P. M. Rentzepis. „Three-dimensional optical storage memory.“ In: *Science (New York, N.Y.)* 245.4920 (Aug. 1989), S. 843–5.
- [81] A. Staykov und K. Yoshizawa. „Photochemical Reversibility of Ring-Closing and Ring-Opening Reactions in Diarylperfluorocyclopentenenes“. In: *The Journal of Physical Chemistry C* 113.9 (März 2009), S. 3826–3834.
- [82] M. Irie, O. Miyatake und K. Uchida. „Blocked photochromism of diarylethenes“. In: *Journal of the American Chemical Society* 114.22 (Okt. 1992), S. 8715–8716.
- [83] S. Nakamura und M. Irie. „Thermally irreversible photochromic systems. A theoretical study“. In: *The Journal of Organic Chemistry* 53.26 (Dez. 1988), S. 6136–6138.
- [84] D. Majumdar u. a. „Photoswitch and nonlinear optical switch: Theoretical studies on 1,2-bis-(3-thienyl)-ethene derivatives“. In: *The Journal of Chemical Physics* 111.13 (1999), S. 5866.
- [85] M. Zastrow u. a. „Efficient preparation of photoswitchable dithienylethene-linker-conjugates by palladium-catalyzed coupling reactions of terminal alkynes with thienyl chlorides and other aryl halides.“ In: *Chemistry, an Asian journal* 5.5 (Mai 2010), S. 1202–12.
- [86] A. J. Myles und N. R. Branda. „Novel Photochromic Homopolymers Based on 1,2-Bis(3-thienyl)cyclopentenenes“. In: *Macromolecules* 36.2 (Jan. 2003), S. 298–303.
- [87] S. Pu, W. Liu und W. Miao. „Photochromism of new unsymmetrical isomeric diarylethenes bearing a methoxyl group“. In: *Journal of Physical Organic Chemistry* 22.10 (Okt. 2009), S. 954–963.
- [88] K. Matsuda und M. Irie. „Diarylethene as a photoswitching unit“. In: *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews* 5.2 (Okt. 2004), S. 169–182.
- [89] M. Irie u. a. „Fatigue resistant properties of photochromic dithienylethenes: by-product formation“. In: *Chemical Communications* 8 (1999), S. 747–750.
- [90] G. Reynolds und K. Drexhage. „New coumarin dyes with rigidized structure for flashlamp-pumped dye lasers“. In: *Optics Communications* 13.3 (März 1975), S. 222–225.

- [91] E. Ippen, C. Shank und A. Bergman. „Picosecond recovery dynamics of malachite green“. In: *Chemical Physics Letters* 38.3 (März 1976), S. 611–614.
- [92] T. Yahagi u. a. „Infrared spectroscopy of the OH stretching vibrations of jet-cooled salicylic acid and its dimer in S0 and S1“. In: *Journal of Physical Chemistry A* 105.47 (2001), S. 10673–10680.
- [93] R. L. Redington. „On the OH Stretching and the Low-Frequency Vibrations of Carboxylic Acid Cyclic Dimers“. In: *The Journal of Chemical Physics* 54.9 (1971), S. 4111.
- [94] S. T. Shipman u. a. „Vibrational dynamics of carboxylic acid dimers in gas and dilute solution.“ In: *Physical chemistry chemical physics : PCCP* 9.32 (2007), S. 4572–4586.
- [95] M. M. Davies und G. B. B. M. Sutherland. „The Infra-Red Absorption of Carboxylic Acids in Solution I. Qualitative Features“. In: *The Journal of Chemical Physics* 6.12 (1938), S. 755.
- [96] J. Ern u. a. „Reaction dynamics of photochromic dithienylethene derivatives“. In: *Chemical Physics* 246.1-3 (Juli 1999), S. 115–125.
- [97] S. Pu u. a. „Synthesis, crystal structure and its optical and electrochemical properties of a new unsymmetrical diarylethene“. In: *Journal of Molecular Structure* 833.1-3 (Mai 2007), S. 23–29.
- [98] M. Irie u. a. „Photochromism of diarylethenes having thiophene oligomers as the aryl groups“. In: *Tetrahedron* 53.36 (Aug. 1997), S. 12263–12271.
- [99] J. Ern u. a. „Femtosecond transient absorption studies on photochromism of dithienylethene derivatives“. In: *Journal of Luminescence* 76-77 (Feb. 1998), S. 90–94.
- [100] C. Okabe u. a. „Picosecond Time-Resolved Stokes and Anti-Stokes Raman Studies on the Photochromic Reactions of Diarylethene Derivatives“. In: *The Journal of Physical Chemistry A* 107.28 (Juli 2003), S. 5384–5390.
- [101] T. Nakabayashi u. a. „Time-Resolved Raman Studies of Photoionization of Aromatic Compounds in Polar Solvents: Picosecond Relaxation Dynamics of Aromatic Cation Radicals“. In: *The Journal of Physical Chemistry A* 105.38 (2001), S. 8605–8614.
- [102] N. Tanaka u. a. „Electronic spectrum of a photochromic diarylethene derivative in a supersonic free jet. Internal conversion from S2(1B) to S1(2A)“. In: *Journal of Molecular Structure* 616.1-3 (Okt. 2002), S. 113–118.
- [103] A. Perrier, F. Maurel und D. Jacquemin. „Nature of the excited states in large photochromic dimers: A TD-DFT examination“. In: *Chemical Physics Letters* 509.4-6 (Juni 2011), S. 129–133.
- [104] M. Irie und K. Sayo. „Solvent effects on the photochromic reactions of diarylethene derivatives“. In: *The Journal of Physical Chemistry* 96.19 (Sep. 1992), S. 7671–7674.
- [105] N. Huse u. a. „Anharmonic Couplings Underlying the Ultrafast Vibrational Dynamics of Hydrogen Bonds in Liquids“. In: *Physical Review Letters* 95.14 (Sep. 2005), S. 147402.
- [106] Y. Marechal. „Infrared Spectra of H-Bonded Systems“. In: *The Journal of Chemical Physics* 48.8 (1968), S. 3697.
- [107] D. Chamma und O. Henri-Rousseau. „IR theory of weak H-bonds: Davydov coupling, Fermi resonances and direct relaxations. I. Basis equations within the linear response theory“. In: *Chemical Physics* 248.1 (Sep. 1999), S. 53–70.

- [108] G. M. Florio u. a. „Theoretical modeling of the OH stretch infrared spectrum of carboxylic acid dimers based on first-principles anharmonic couplings“. In: *The Journal of Chemical Physics* 118.4 (2003), S. 1735.
- [109] C. Emmeluth, M. a. Suhm und D. Luckhaus. „A monomers-in-dimers model for carboxylic acid dimers“. In: *The Journal of Chemical Physics* 118.5 (2003), S. 2242.
- [110] J. Dreyer. „Hydrogen-bonded acetic acid dimers: anharmonic coupling and linear infrared spectra studied with density-functional theory.“ In: *The Journal of chemical physics* 122.18 (Mai 2005), S. 184306.
- [111] K. Heyne u. a. „Coherent low-frequency motions of hydrogen bonded acetic acid dimers in the liquid phase.“ In: *The Journal of chemical physics* 121.2 (Juli 2004), S. 902–13.
- [112] G. Meijer u. a. „Laser desorption jet-cooling spectroscopy of the benzoic acid monomer“. In: *The Journal of Physical Chemistry* 94.11 (Mai 1990), S. 4394–4396.
- [113] P. Novak u. a. „Investigation of hydrogen bond structure in benzoic acid solutions“. In: *Journal of Molecular Structure* 356.2 (Okt. 1995), S. 131–141.
- [114] F. L. E. Jakobsson u. a. „Tuning the Energy Levels of Photochromic Diarylethene Compounds for Opto-Electronic Switch Devices“. In: *The Journal of Physical Chemistry C* 113.42 (Okt. 2009), S. 18396–18405.
- [115] M. Kasha, H. R. Rawls und M. Ashraf El-Bayoumi. „Pure and Applied Chemistry“. In: 11.3-4 (1965), S. 371–392.
- [116] A. Hassanzadeh, A. Zeini-Isfahani und M. H. Habibi. „Molecular exciton theory calculations based on experimental results for Solophenyl red 3BL azo dye-surfactants interactions.“ In: *Spectrochimica acta. Part A, Molecular and biomolecular spectroscopy* 64.2 (Mai 2006), S. 464–76.
- [117] B. Schrader und P. Rademacher. *Kurzes Lehrbuch der Organischen Chemie*. De Gruyter, 2009.
- [118] P. Ottiger und S. Leutwyler. „Excitonic splittings in jet-cooled molecular dimers.“ In: *Chimia* 65.4 (2011), S. 228–230.
- [119] P. Ottiger, S. Leutwyler und H. Köppel. „Vibrational quenching of excitonic splittings in H-bonded molecular dimers: the electronic Davydov splittings cannot match experiment.“ In: *The Journal of chemical physics* 136.17 (Mai 2012), S. 174308.
- [120] G. D. Scholes. „Long-range resonance energy transfer in molecular systems.“ In: *Annual review of physical chemistry* 54.18 (Jan. 2003), S. 57–87.
- [121] F. Decremps u. a. „Local structure of condensed zinc oxide“. In: *Physical Review B* 68.10 (Sep. 2003), S. 104101.
- [122] A. Ashrafi und C. Jagadish. „Review of zincblende ZnO: Stability of metastable ZnO phases“. In: *Journal of Applied Physics* 102.7 (2007), S. 071101.
- [123] C. H. Bates, W. B. White und R. Roy. „New High-Pressure Polymorph of Zinc Oxide“. In: *Science* 137.3534 (Sep. 1962), S. 993–993.
- [124] J. E. Jaffe und A. C. Hess. „Hartree-Fock study of phase changes in ZnO at high pressure“. In: *Physical Review B* 48.11 (Sep. 1993), S. 7903–7909.
- [125] A. Janotti und C. G. Van de Walle. „Fundamentals of zinc oxide as a semiconductor“. In: *Reports on Progress in Physics* 72.12 (Dez. 2009), S. 126501.

- [126] I. Broser u. a. *Landolt-Börnstein, Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology*. Hrsg. von K. H. Hellwege u. a. Bd. 17-III. New Series. Springer-Verlag, 1982.
- [127] Z. L. Wang und J. Song. „Piezoelectric nanogenerators based on zinc oxide nanowire arrays.“ In: *Science (New York, N.Y.)* 312.5771 (Apr. 2006), S. 242–6.
- [128] A. Hutson. „Piezoelectricity and Conductivity in ZnO and CdS“. In: *Physical Review Letters* 4.10 (Mai 1960), S. 505–507.
- [129] C.-c. Hsiao, K.-y. Huang und Y.-c. Hu. „Fabrication of a ZnO Pyroelectric Sensor“. In: *Sensors* 8.1 (Jan. 2008), S. 185–192.
- [130] U. Özgür u. a. „A comprehensive review of ZnO materials and devices“. In: *Journal of Applied Physics* 98.4 (2005), S. 041301.
- [131] N. A. Jayah u. a. „High electron mobility and low carrier concentration of hydrothermally grown ZnO thin films on seeded a-plane sapphire at low temperature“. In: *Nanoscale Research Letters* 10.1 (2015).
- [132] H. Tampo u. a. „Degenerate layers in epitaxial ZnO films grown on sapphire substrates“. In: *Applied Physics Letters* 84.22 (2004), S. 4412–4414.
- [133] C.-L. Zhang u. a. „Hydrothermal growth and characterization of ZnO crystals“. In: *Journal of Crystal Growth* 310.7-9 (2008), S. 1819–1822.
- [134] T. Gruber u. a. „ZnMgO epilayers and ZnO-ZnMgO quantum wells for optoelectronic applications in the blue and UV spectral region“. In: *Applied Physics Letters* 84.26 (2004), S. 5359.
- [135] S. Sadofev u. a. „Growth of high-quality ZnMgO epilayers and ZnO/ZnMgO quantum well structures by radical-source molecular-beam epitaxy on sapphire“. In: *Applied Physics Letters* 87.9 (2005), S. 091903.
- [136] S. Sadofev u. a. „Radical-source molecular beam epitaxy of ZnMgO and ZnCdO alloys on ZnO substrates“. In: *Applied Physics Letters* 91.20 (2007), S. 201923.
- [137] L. Wang und N. C. Giles. „Temperature dependence of the free-exciton transition energy in zinc oxide by photoluminescence excitation spectroscopy“. In: *Journal of Applied Physics* 94.2 (2003), S. 973.
- [138] W. Shan u. a. „Nature of room-temperature photoluminescence in ZnO“. In: *Applied Physics Letters* 86.19 (2005), S. 191911.
- [139] F. H. Leiter u. a. „The oxygen vacancy as the origin of a green emission in undoped ZnO“. In: *Physica Status Solidi (B) Basic Research* 226.1 (2001), S. 5–6.
- [140] F. Leiter u. a. „Oxygen vacancies in ZnO“. In: *Physica B: Condensed Matter* 340-342 (2003), S. 201–204.
- [141] N. Y. Garces u. a. „Role of copper in the green luminescence from ZnO crystals“. In: *Applied Physics Letters* 81.4 (2002), S. 622–624.
- [142] Y. I. Alivov, M. V. Chukichev und V. a. Nikitenko. „Green luminescence band of zinc oxide films copper-doped by thermal diffusion“. In: *Semiconductors* 38.1 (2004), S. 31–35.
- [143] B. Guo, Z. R. Qiu und K. S. Wong. „Intensity dependence and transient dynamics of donor-acceptor pair recombination in ZnO thin films grown on (001) silicon“. In: *Applied Physics Letters* 82.14 (2003), S. 2290–2292.

- [144] Y. W. Heo, D. P. Norton und S. J. Pearton. „Origin of green luminescence in ZnO thin film grown by molecular-beam epitaxy“. In: *Journal of Applied Physics* 98.7 (2005).
- [145] C. Ton-That, L. Weston und M. R. Phillips. „Characteristics of point defects in the green luminescence from Zn- and O-rich ZnO“. In: *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics* 86.11 (Sep. 2012), S. 115205.
- [146] D. Reynolds u. a. „Valence-band ordering in ZnO“. In: *Physical Review B* 60.4 (Juli 1999), S. 2340–2344.
- [147] B. Meyer u. a. „Ionized and neutral donor-bound excitons in ZnO“. In: *Physical Review B* 76.18 (Nov. 2007), S. 184120.
- [148] M. R. Wagner u. a. „Bound excitons in ZnO: Structural defect complexes versus shallow impurity centers“. In: *Physical Review B* 84.3 (Juli 2011), S. 035313.
- [149] M. Biswas u. a. „Microscopic origins of the surface exciton photoluminescence peak in ZnO nanostructures“. In: *Physical Review B* 83.23 (Juni 2011), S. 235320.
- [150] J.-P. Richters u. a. „Enhanced surface-excitonic emission in ZnO/Al(2)O(3) core-shell nanowires.“ In: *Nanotechnology* 19.30 (Juli 2008), S. 305202.
- [151] J.-P. Richters u. a. „Influence of polymer coating on the low-temperature photoluminescence properties of ZnO nanowires“. In: *Applied Physics Letters* 92.1 (2008), S. 011103.
- [152] T. Voss, J.-P. Richters und A. Dev. „Surface effects and nonlinear optical properties of ZnO nanowires“. In: *Physica Status Solidi (B)* 247.10 (Aug. 2010), S. 2476–2487.
- [153] V. Travnikov, A. Freiberg und S. Savikhin. „Surface excitons in ZnO crystals“. In: *Journal of Luminescence* 47.3 (Okt. 1990), S. 107–112.
- [154] J. F. Muth u. a. „Excitonic structure and absorption coefficient measurements of ZnO single crystal epitaxial films deposited by pulsed laser deposition“. In: *Journal of Applied Physics* 85.11 (1999), S. 7884.
- [155] K. B. Blodgett. „Monomolecular Films of Fatty Acids on Glass“. In: *Journal of the American Chemical Society* 56.2 (Feb. 1934), S. 495–495.
- [156] K. B. Blodgett. „Films Built by Depositing Successive Monomolecular Layers on a Solid Surface“. In: *Journal of the American Chemical Society* 57.6 (Juni 1935), S. 1007–1022.
- [157] X. Y. Chen, J. R. Li und L. Jiang. „Two-dimensional arrangement of octadecylamine-functionalized gold nanoparticles using the LB technique“. In: *Nanotechnology* 11.2 (Juni 2000), S. 108–111.
- [158] T. Berzina u. a. „Deposition of uniform fullerene films by LB technique“. In: *Thin Solid Films* 256.1-2 (Feb. 1995), S. 186–191.
- [159] S. Kim u. a. „Unique monolayer assembly of squarylium dye with short alkyl chains“. In: *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications* 15 (1987), S. 1201.
- [160] D. K. Schwartz. „Langmuir-Blodgett film structure“. In: *Surface Science Reports* 27.7-8 (Jan. 1997), S. 245–334.
- [161] V. Kaganer, H. Möhwald und P. Dutta. „Structure and phase transitions in Langmuir monolayers“. In: *Reviews of Modern Physics* 71.3 (Apr. 1999), S. 779–819.

- [162] U. Brackmann. *Lamdbachrome laser dyes*. 1986.
- [163] G. A. Crosby und J. N. Demas. „Measurement of photoluminescence quantum yields. Review“. In: *The Journal of Physical Chemistry* 75.8 (Apr. 1971), S. 991–1024.
- [164] F. E. Williams und H. Eyring. „The Mechanism of the Luminescence of Solids“. In: *The Journal of Chemical Physics* 15.5 (1947), S. 289.
- [165] D. Bimberg, M. Sondergeld und E. Grobe. „Thermal Dissociation of Excitons Bounds to Neutral Acceptors in High-Purity GaAs“. In: *Physical Review B* 4.10 (Nov. 1971), S. 3451–3455.
- [166] A. Chernikov u. a. „Intra-excitonic relaxation dynamics in ZnO“. In: *Applied Physics Letters* 99.23 (2011), S. 231910.
- [167] D. Stockwell u. a. „Comparison of Electron-Transfer Dynamics from Coumarin 343 to TiO₂, SnO₂, and ZnO Nanocrystalline Thin Films: Role of Interface-Bound Charge-Separated Pairs“. In: *The Journal of Physical Chemistry C* 114.14 (Apr. 2010), S. 6560–6566.
- [168] R. M. Amos und W. L. Barnes. „Modification of the spontaneous emission rate of Eu³⁺ ions close to a thin metal mirror“. In: *Physical Review B* 55.11 (März 1997), S. 7249–7254.
- [169] A. Rahmani u. a. „Field propagator of a dressed junction: Fluorescence lifetime calculations in a confined geometry“. In: *Physical Review A* 56.4 (Okt. 1997), S. 3245–3254.
- [170] S. L. Chen, W. M. Chen und I. a. Buyanova. „Dynamics of donor bound excitons in ZnO“. In: *Applied Physics Letters* 102.12 (2013), S. 121103.
- [171] J. Mertz u. a. „Optical near-field imaging with a semiconductor probe tip“. In: *Applied Physics Letters* 64.18 (1994), S. 2338.
- [172] M. Noltemeyer u. a. „Excitonic transport in ZnO“. In: Hrsg. von F. H. Teherani, D. C. Look und D. J. Rogers. Bd. 8263. 1. Feb. 2012, S. 82630X.
- [173] D. P. Trauernicht und J. P. Wolfe. „Drift and diffusion of paraexcitons in Cu₂O: Deformation-potential scattering in the low-temperature regime“. In: *Physical Review B* 33.12 (Juni 1986), S. 8506–8521.
- [174] H. Yoon u. a. „In-plane transport of photoexcited carriers in GaAs quantum wells“. In: *Physical Review B* 46.20 (Nov. 1992), S. 13461–13470.
- [175] A. K. Kapil u. a. „Electric dipole moment measurements by internal-voltage technique“. In: *Journal of Applied Physics* 50.4 (1979), S. 2896.
- [176] I. Akasaki. „Widegap Column-III Nitride Semiconductors for UV/ Blue Light Emitting Devices“. In: *Journal of The Electrochemical Society* 141.8 (1994), S. 2266.
- [177] J. I. Pankove. „GaN: from fundamentals to applications“. In: *Materials Science and Engineering: B* 61-62 (Juli 1999), S. 305–309.
- [178] G. Tamulaitis. „Spatial inhomogeneity of luminescence in III-nitride compounds“. In: *Materials Science* 17.4 (2011).
- [179] V. Davydov u. a. „Band Gap of InN and In-Rich In_xGa_{1-x}N alloys (0.36 < x < 1)“. In: *physica status solidi (b)* 230.2 (Apr. 2002), R4–R6.

- [180] J Wu u. a. „Unusual properties of the fundamental band gap of InN“. In: *Applied Physics Letters* 80.21 (2002), S. 3967.
- [181] T. Matsuoka u. a. „Optical bandgap energy of wurtzite InN“. In: *Applied Physics Letters* 81.7 (2002), S. 1246.
- [182] H. Schulz und K. Thiemann. „Crystal structure refinement of AlN and GaN“. In: *Solid State Communications* 23.11 (Sep. 1977), S. 815–819.
- [183] H. Xia, Q. Xia und A. Ruoff. „High-pressure structure of gallium nitride: Wurtzite-to-rocksalt phase transition“. In: *Physical Review B* 47.19 (Mai 1993), 12925–12928.
- [184] J Karpiński, J Jun und S Porowski. „Equilibrium pressure of N₂ over GaN and high pressure solution growth of GaN“. In: *Journal of Crystal Growth* 66.1 (Jan. 1984), S. 1–10.
- [185] W. Utsumi u. a. „Congruent melting of gallium nitride at 6 GPa and its application to single-crystal growth.“ In: *Nature materials* 2.11 (2003), S. 735–738.
- [186] D. Fritsch, H. Schmidt und M. Grundmann. „Band-structure pseudopotential calculation of zinc-blende and wurtzite AlN, GaN, and InN“. In: *Physical Review B* 67.23 (Juni 2003), S. 235205.
- [187] Y. Koide u. a. „Energy band-gap bowing parameter in an Al_xGa_{1-x}N alloy“. In: *Journal of Applied Physics* 61.9 (1987), S. 4540.
- [188] K. Hiramatsu und T. Nishinaga. „Analysis of Disorder Scattering in Ga 0.47 In 0.53 As Using Gaussian Potential“. In: *Japanese Journal of Applied Physics* 22.Part 1, No. 3 (März 1983), S. 504–507.
- [189] M. S. Shur und R. Gaska. „Deep-Ultraviolet Light-Emitting Diodes“. In: *IEEE Transactions on Electron Devices* 57.1 (Jan. 2010), S. 12–25.
- [190] A. Dadgar u. a. „MOVPE growth of high-quality AlN“. In: *Journal of Crystal Growth* 297.2 (Dez. 2006), S. 306–310.
- [191] P. Hervé und L. Vandamme. „General relation between refractive index and energy gap in semiconductors“. In: *Infrared Physics & Technology* 35 (1994).
- [192] J. F. Muth u. a. „Absorption coefficient, energy gap, exciton binding energy, and recombination lifetime of GaN obtained from transmission measurements“. In: *Applied Physics Letters* 71.18 (1997), S. 2572.
- [193] V. Malyarchuk u. a. „Uniformity tests of individual segments of interband cascade diode laser Nanostacks®“. In: *Journal of Applied Physics* 92.5 (2002), S. 2729.
- [194] A. Kozłowska u. a. „Tailoring of optical mode profiles of high-power diode lasers evidenced by near-field photocurrent spectroscopy“. In: *Applied Physics Letters* 91.10 (2007), S. 101103.
- [195] T. Guenther u. a. „Near-field photocurrent imaging of the optical mode profiles of semiconductor laser diodes“. In: *Applied Physics Letters* 78.11 (2001), S. 1463.
- [196] H. P. D. Schenk u. a. „Band gap narrowing and radiative efficiency of silicon doped GaN“. In: *Journal of Applied Physics* 103.10 (2008), S. 103502.
- [197] P. Maycock. „Thermal conductivity of silicon, germanium, III-V compounds and III-V alloys“. In: *Solid-State Electronics* 10.3 (1967), S. 161–168.
- [198] T. Tong u. a. „Suppression of thermal conductivity in In_xGa_{1-x}N alloys by nanometer-scale disorder“. In: *Applied Physics Letters* 102.12 (2013), S. 2011–2016.

- [199] B. Abeles. „Lattice thermal conductivity of disordered semiconductor alloys at high temperatures“. In: *Physical Review* 131.5 (1963), S. 1906–1911.

Danksagung

An erster Stelle gilt mein Dank Herrn Prof. Dr. Elsässer, für die Überlassung des Promotions-themas und seine Unterstützung. Herrn Dr. Jens Tomm danke ich für seine Unterstützung und Hilfsbereitschaft. Mein Dank gilt auch Dr. Sergei Kühn, der sich um meine Betreuung bemühte. Weiterer Dank geht an Frau Monika Tischer für ihre Hilfe bei der Herstellung von NSOM-Sonden und deren Analyse mit dem Elektronenmikroskop, Herrn Peter Scholze für (fein-) mechanische Arbeiten an diversen experimentellen Aufbauten. Frau Regina Lendt danke ich für die Einführung in die Nutzung des Fluorolog-Spektrometers und die Beratung für den Umgang mit gefährlichen Chemikalien. Frau Sandy Schwirzke-Schaaf gilt Dank für die Einweisung und Beratung im Zusammenhang mit dem konfokalen PL-Messplatz.

Außerdem bin ich Dr. S. Blumstengel, Dr. C. Gahl, Prof. Dr. F. Henneberger, Dr. V. Hoffmann, Dr. S. Kirstein, Dr. M. Kneissl, E. Poblentz, Dr. Y. Qiao, Prof. Dr. C. Rück-Braun, Dr. S. Sadofev, Dr. K. Schiebler, Dr. M. Weyers, Dr. M. Zastrow und Dr. U. Zeimer zu Dank für die wissenschaftliche Kooperation verpflichtet.

Die Aufnahme in die Arbeitsgruppe C3 erfolgte recht herzlich. Namentlich und alphabetisch gilt Dr. P. Bowlan, E. Dannenberg, G. Folpini, Dr. B. Freyer, Dr. J. Gupta, Dr. C. Hauf, S. A. A. Hernandez, M. Holz, Dr. V. Juvé, G. Kordaß, Dr. E. Martinez-Moreno, D. Morill, Prof. Dr. K. Reimann, Dr. K. Shinokita, C. Somma, Dr. J. Stingl, T. Tyborsky, J. Weißhaupt, S. Wenzel, Dr. M. Wörner und Dr. F. Zamponi ein besonderer Dank für die freundliche, schnelle und gute Integration in die Arbeitsgruppe. Weiterhin gab es fachliche und nichtfachliche Diskussionen und Hilfestellungen von C. Brigel, Dr. R. Costard, Dr. B. Fingerhut, R. Goleschny, Dr. C. Greve, Dr. R. Grunwald, Dr. M. Hempel, S. Mierschink, Dr. E. Nibbering, Dr. M. Richter, Dr. T. Siebert und A. Wettstein.

Außerhalb des Arbeitsumfeldes gilt meinem Freundeskreis und meiner Familie Dank für die bedingungslose Begleitung und Unterstützung.

Selbständigkeitserklärung

Ich erkläre, dass ich die vorliegende Arbeit selbständig und nur unter Verwendung der angegebenen Literatur und Hilfsmittel angefertigt habe.

Berlin, den 23. Dezember 2015

Sebastian Friede